ÜBER

BESTANDTEILE DER LYCOPODIUMSPOREN.

(LYCOPODIUM CLAVATUM.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

ALFONS LANGER

AUS BRESLAU,

APOTHEKER UND ASSISTENT AM PHARMACEUTISCHEN INSTITUT
DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

BERLIN 1889.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

ÜBER

BESTANDTEILE DER LYCOPODIUMSPOREN.

(LYCOPODIUM CLAVATUM.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

ALFONS LANGER

AUS BRESLAU,

APOTHEKER UND ASSISTENT AM PHARMACEUTISCHEN INSTITUT
DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

BERLIN 1889.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0020

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER,

DEM KÖNIGLICHEN GEHEIMEN REGIERUNGSRAT

HERRN PROFESSOR DR. TH. POLECK

IN

HOCHACHTUNG UND DANKBARKEIT

ZUGEEIGNET

VOM

VERFASSER.

Über Bestandteile der Lycopodiumsporen

(Lycopodium clavatum).

Die Litteratur ist sehr gering. Die ersten Angaben über die Bestandteile der Sporen von Lycopodium clavatum, deren Zersetzung bei Einwirkung chemischer Agentien finden sich in dem von C. F. Buchholz herausgegebenen „Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1807". Der Herausgeber ist zugleich der Verfasser der Arbeit, welche er betitelte „Analyse des sogenannten Semen lycopodii". Die positiven Resultate im engeren Sinne: Identifizierung der erhaltenen Produkte, sind, abgesehen von der Analyse der mineralischen Bestandteile, bei Buchholz spärlich. Seine umfangreiche Arbeit — 55 Seiten Miniaturoktav — beschränkt sich hauptsächlich auf die Beschreibung der von ihm mittels Agentien eingeleiteten Prozesse. Einige dieser Prozesse z. B. die Extraktion der Sporen mit Alkohol, Kochen mit Kalilauge, wurden vom Verfasser vorliegender Abhandlung wiederholt.

Buchholz fand in den Sporen 6 Proz. Öl, 3 Proz. „veritabelen Zucker", welchen er als solchen an der Krystallform und süfsem Geschmack erkannte. Die von ihm angegebene Zusammensetzung der mineralischen Sporenbestandteile weicht von den von mir gewonnenen Resultaten erheblich ab.

Aufser Buchholz beschäftigte sich Flückiger (Pharmakognosie des Pflanzenreichs, p. 228) mit der Gewinnung des Öls aus den Sporen. Er erhielt 47,4 Prozent Öl gegenüber der Angabe von 6 Prozent bei Buchholz.

Die Anwesenheit von Rohrzucker in den Sporen stellte, aufser Buchholz, Rebling (Archiv der Pharmacie Band 84, p. 11, und

Chemisch-pharmaceutische Centralhalle 1885, p. 768) durch die Gallenreaktion, zugleich die Quantität desselben durch eine empirische Gallenlösung fest.

Eigene Untersuchungen.

Durch das Mikroskop wurde die Identität des käuflich erlangten Untersuchungsobjektes mit den Sporen von Lycopodium clavatum festgestellt.

11,379 g Handelsware wurden im Wassertrockenschrank und über Schwefelsäure getrocknet. Erst nach hundertstündigem Trocknen blieb der Gewichtsverlust von 0,315 g konstant. Mithin besafs die Handelsware einen Feuchtigkeitsgehalt von 2,768 Proz.

11,064 g trockene Handelsware wurden mit Chloroform im Scheidetrichter geschüttelt, nach Absitzen und völliger Klarheit des Chloroforms wurde dasselbe mit dem Sediment in eine tarierte Porzellanschale gebracht. Die Wiederholung dieses Verfahrens geschah so oft, hier dreimal, bis sich nach dem Umschütteln kein fernerer Bodensatz im Chloroform zeigte. Der im Schälchen gesammelte Bodensatz wurde mit kleinen Mengen Chloroform abgespült, um ihn von dem beim Schütteln der Sporen mit Chloroform durch letzteres extrahierten Lycopodiumöl zu befreien.

Der bei 100° getrocknete Bodensatz wog 0,5045 g. Mithin enthielt die getrocknete Handelsware 4,559 Proz. fremde Stoffe, welche spezifisch schwerer sind als die Sporen und Chloroform.

Die Handelsware enthielt daher 92,673 Proz. reine Lycopodiumsporen.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes der Sporen wurden 10,5 g für sich fein geriebenes und getrocknetes Lycopodium mit 10,5 g möglichst feinem, gewaschenen und getrockneten Quarzsand im Porzellanmörser zusammengerieben. Von diesem Gemisch gelangten 20 g, also 10,0 g trockene Handelsware, 6 Stunden hindurch im Soxhlet'schen Apparat mit Rückflufskühler zur Extraktion, wobei 2,32 g Öl erhalten wurden; nach 20 Stunden 4,709 g Öl. Eine gröfsere Menge wurde bei längerer Dauer der Operation nicht erzielt.

Sonach liefert die trockene Handelsware, mit Quarzsand zerrieben und mit Chloroform ausgezogen, 47,09 Proz. Öl.

Zieht man in Betracht, dafs die trockene Handelsware 4,559 Proz. fremde Beimengungen enthielt, so ergibt sich für die reinen Sporen ein Prozentgehalt von 49,34 Öl.

Bestimmung der mineralischen Bestandteile der trockenen Handelsware und der reinen Sporen.

I. 4,671 g trockener Handelsware ergaben 0,265 g Asche = 5,673 Proz. Asche.

Wird von diesem prozentischen Aschengehalt die gefundene Menge fremder Beimischungen abgezogen, so gibt der Rest die Menge mineralischer Bestandteile an, welche nur von den Sporen stammen, nämlich 1,114 Proz. mineralische Bestandteile aus den Sporen, welche in 100,0 g trockener Handelsware enthalten sind. Es geben daher reine Sporen

$$(95{,}441 : 1{,}114 = 100 : x)$$

1,16 Proz. mineralische Bestandteile.

II. 9,5074 g trockene Handelsware wurden allmählich eingeäschert. 9,5074 g lieferten 0,5385 g Asche.

Die Asche war weifsgrau. Sie löste sich in salpetersäurehaltigem Wasser unter Zurücklassung des in der Handelsware enthaltenen Sandes, dessen Gewicht, wie nachstehend angegeben, festgestellt wurde.

Das Sandsediment wurde abfiltriert, mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1 : 20), um etwaige Kieselsäure aus den mineralischen Bestandteilen des Lycopodiums zu entfernen, ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Es ergaben sich 0,434 g in salpetersäurehaltigem Wasser wie in Natriumcarbonatlösung unlösliche mineralische Beimengungen: Sand.

Daraus berechnet sich die Menge der mineralischen Bestandteile zu 0,1045 g aus 9,5074 g trockener Handelsware = 1,099 Proz. = 1,15 Proz. mineralische Bestandteile aus reinen Sporen.

Im Mittel: 1,155 Proz. mineralische Bestandteile.

Analyse der mineralischen Bestandteile.

Zur Ausführung der Analyse wurden gröfsere Mengen Lycopodium in einer reinen eisernen Schale eingeäschert, darauf in einer Platinschale weifs geglüht. Die Asche läfst sich leicht weifs erhalten. Buchholz gibt das Gegenteil an.

Mit wenig Wasser befeuchtet, übt die Asche auf rotes Lackmus- und Kurkumapapier keine wahrnehmbare Wirkung aus. Mit wenig Salpetersäure übergossen, findet kein Aufbrausen statt; die Anwesenheit von Carbonaten ist daher ausgeschlossen. Die weitere Untersuchung der mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommenen Asche ergab: Phosphorsäure in grofser Menge, Thonerde, Eisenoxyd, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff in Spuren, lösliche Kieselsäure und Mangan in Spuren.

Der Gang der quantitativen Analyse gestaltete sich, da Mangan sich nur als in Spuren vorhanden erwies, wie folgt:

Die Asche war zuerst vom Sande zu befreien. Eine gewogene Menge trockener Rohasche wurde mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand, bestehend aus Sand und kleinen Mengen von diesem zurückgehaltener löslicher Kieselsäure, wurde nach dem Auswaschen mit einer Lösung von Natriumcarbonat (1 : 20) zur Entfernung der löslichen Kieselsäure ausgekocht, das Filtrat, vom ersten Salzsäureauszug gesondert, gesammelt. Der auf dem Filter befindliche, nunmehr völlig reine Sand wurde gewogen. Dessen Menge vom Gewicht der Rohasche abgezogen, ergab als Differenz die Menge der von den Sporen stammenden mineralischen Bestandteile.

Zur Bestimmung der löslichen Kieselsäure wurde aus dem Salzsäureauszug wie dem natriumcarbonathaltigen Filtrat die Kieselsäure als Gallerte ausgeschieden.

Die Bestimmung von SO_3, K_2O, Na_2O, MgO, P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3 CaO geschah im stark salzsäurehaltigen Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs. Der eingedampfte Rückstand wurde mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm wurden verwendet:

a) zur Bestimmung von SO_3, K_2O, Na_2O, MgO nach den üblichen Methoden als Baryumsulfat, Kaliumplatinchlorid, Magnesiumpyrophosphat. Natrium wurde aus der Differenz der Chlorverbindungen des Kaliums und Natriums berechnet;

b) zur Bestimmung von P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO.

Die zweiten 50 ccm des Objektes wurden mit 10 ccm einer Eisenchloridlösung versetzt, welche in jenen 10 ccm 0,2 g Eisen enthielt, um die Phosphorsäure völlig an Eisen zu binden. Auf Zusatz von Ammonchlorid und Ammoniak in der Siedehitze fielen P_2O_5, Fe_2O_3, Al_2O_3. Aus dem Filtrat wurde der Kalk als Oxalat gefällt. Die Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure aus dem Niederschlage von P_2O_5, Fe_2O_3,

Al_2O_3 geschah mittels Ammonmolydänat als Magnesiumpyrophospat. Eisen und Thonerde wurden gemeinschaftlich gefällt und als Oxydgemisch gewogen. Die Bestimmung des Eisens geschah auf jodometrischem Wege unter Beachtung des Zusatzes von 0,2 g Eisen. Aus der Differenz der Gesamtoxydmenge und des gefundenen Eisenoxyds wurde die Thonerde berechnet.

Quantitative Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile.

	auf Verbindungen berechnet	Buchholz fand:
Proz.	Proz.	Proz.
1,24 SO_3	2,10 $CaSO_4$	
1,01 CaO	0,46 KCl	25 Kaliumchlorid
0,22 Cl	15,80 $K_4P_2O_7$	
9,30 K_2O	10,94 $Na_4P_2O_7$	12 Natriumphosphat
45,70 P_2O_5	0,35 $Ca_2P_2O_7$	10,5 Calciumphosphat
5,10 Na_2O	3,33 $Mg_2P_2O_7$	
1,20 MgO	34,75 $Fe_2(PO_4)_2$	31 Braunsteinposph.
18,41 Fe_2O_3	24,41 $Al_2(PO_4)_2$	8,5 Thonerde
15,30 Al_2O_3	7,41 Thonerdesilicat	13 etwas eisenhaltige Kieselerde
2,12 SiO_2 { Spuren von Mangan		
99,60	99,55	

Die Phosphate der Alkalien und alkalischen Erden finden sich nach aller Wahrscheinlichkeit in den Sporen als sekundäre Phosphate, welche beim Glühen in die Pyrophosphate übergehen.

Öl aus den Lycopodiumsporen.

Das fette Öl, welches aus reinen Sporen mit Chloroform extrahiert und in denselben zu 49,34 Proz. gefunden wurde, ist von grünlichgelber Farbe; aus frischen Sporen gewonnen, von wachsartigem Geruch, mildem, hintennach kratzenden, bitteren Geschmack, saurer Reaktion.

Seine Konsistenz ist die des Olivenöls. Es ist löslich in Äther, Chloroform in allen Verhältnissen, in Alkohol nur bis zu einer gewissen Gewichtsmenge. Bei —15° ist es trübe, dickflüssig, von der Beschaffenheit eines Linimentes; in fester Kohlensäure erstarrt es. Nach Flückiger ist das Öl bei —15° flüssig bis auf einen geringen, allmählich krystallisierenden Absatz. Beim Aufbewahren erleidet das Öl bald Zersetzung, indem sich eine krümelige, salbenartige Masse abscheidet. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf das Öl ein, ohne es jedoch in eine feste Masse zu verwandeln.

Wird das Öl aus älteren Sporen gewonnen, so besitzt auch dieses im Allgemeinen die vorerwähnten Eigenschaften, mit Ausnahme des wachsartigen Geruchs, an dessen Stelle ein eigentümlich ranziger getreten ist.

Die erste Menge Öl, welche ich gewann, mufste von älteren Sporen stammen, ihr fehlte jener angenehm wachsartige Geruch, während die zweite Menge Öl, aus frischen Sporen bereitet, ihn in hohem Mafse besafs. Wie die Analyse beider Öle lehrte, gehört jener wachsartige Geruch einer Ölsäure von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ an. Hingegen erwies sich die Säure des ranzig riechenden Öles als zur Reihe der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ gehörig. Da beide Säuren, wie aus den Analysen hervorging, gleichen Kohlenstoffgehalt besitzen, mufste die Oxysäure das Produkt der Oxydation von $C_nH_{2n-2}O_2$ sein infolge längerer Aufbewahrung der Lycopodiumsporen.

Die Hülle der Sporen von Lycopodium clavatum zeigt eine derartige Undurchdringlichkeit und Festigkeit, dafs unversehrte Sporen, mit Chloroform am Rückflufskühler oder im Mohr'schen Apparat behandelt, je nach der Zeitdauer nur 2 bis 4 Proz. Öl ergeben. Selbst bei sehr fein zerriebenen Sporen gelingt es nur nach längerem Extrahieren, höchstens 35 bis 40 Proz. Öl zu erzielen. Als besonders geeignet, auch bei der Gewinnung des Öles in gröfseren Mengen, zeigte sich als Zertrümmerungsmittel der Sporenhaut der von Flückiger angewandte und empfohlene, vorher mit Säure und Wasser gewaschene und getrocknete Quarzsand (cfr. „Pharmakognosie des Pflanzenreichs", p. 228). Die mit dem gleichen oder doppelten Gewicht Quarzsand zerriebenen Sporen werden bei kleineren Mengen entweder im Soxhlet'schen oder Mohr'schen Apparat am vorteilhaftesten mit Chloroform extrahiert. Zur Extraktion von gröfseren Mengen Sporen eignet sich der Mohr'sche Apparat gewöhnlicher Gröfse nicht, da die Sporen dem Extraktions-

mittel eine zu geringe Oberfläche bieten und dieses zum Rückfluſs bei einigermaſsen fest beschicktem Apparat vorzüglich die einmal gebildeten Kanäle benutzt. Bei gröſseren Mengen zerreibt man die Sporen mit der doppelten Gewichtsmenge Quarzsand, bringt das Gemisch in einen genügend geräumigen Kolben, versieht diesen, nach Beschickung mit Chloroform, mit einem Schlangenrückfluſskühler und erhitzt im Wasserbade bis etwa 65°. Nach Einwirkung des Chlorofoms in einer Zeitdauer von ungefähr 15 Stunden filtiert man die Flüssigkeit ab, preſst aus, fügt eine neue Menge Chloroform hinzu und digeriert abermals. 100 g Sporen war auf diese Weise nach dreimaligem Chloroformaufguſs sämtliches Öl entzogen.

Äther als Extraktionsmittel erfordert zur Erschöpfung eine bei weitem längere Zeitdauer. So gelang es nur nach 10tägiger Extraktion den sehr fein geriebenen Sporen 40,9 Proz. Öl zu entziehen.

Analyse und Zusammensetzung des Öles.

30,0 g Lycopodiumöl wurden in einer tiefen Porzellanschale mit 37,5 g fein zerriebenem Bleioxyd, welches allmählich eingetragen wurde, unter Zusatz von heiſsem Wasser verseift. Nach etwa drei Stunden war die Pflasterbildung beendigt. Die Konsistenz des erhaltenen Pflasters ist die des offizinellen Bleipflasters. Der dem frischen Öl zugehörige wachsartige Geruch hatte sich dem Pflaster mitgeteilt. Dieses wurde mit Wasser wiederholt ausgeknetet, um etwaig abgeschiedenes Glycerin zu erhalten. Die wässerige Glycerinlösung wurde eingedampft; es hinterblieb eine dicke, gefärbte Flüssigkeit. Letztere nahm ich mit Ätheralkohol auf, lieſs das Lösungsmittel verdunsten, digerierte darauf im Wassertrockenschrank bei 80°, bis drei Wägungen nach gleichem Zeitraum eine gleichmäſsige Gewichtsabnahme zeigten.

So lieferten jene 30,0 g Lycopodiumöl 1,5518 g einer dicken, süſsschmeckenden Flüssigkeit, welche sich als Glycerin nach folgenden Reaktionen erwies:

Mit Monokaliumsulfat im Reagenzglase erhitzt, trat Akroleïngeruch auf, desgleichen beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

$$0{,}3624\ \text{g} = 0{,}503\ \text{g}\ CO_2 = 37{,}86\ \text{Proz. C}$$
$$= 0{,}278\ \text{g}\ H_2O = 8{,}52\ \text{Proz. H.}$$

Berechnet aus $C_3H_5(OH)_3$:

39,13 Proz. C.
8,69 Proz. H.
52,18 Proz. O.

Hiernach ist der Körper mit Glycerin identifiziert.

Bei einer zweiten Glycerinbestimmung, aus ebenfalls 30,0 g Öl, welches aber nicht von denselben Sporen stammte, wurden nur 0,8425 g Glycerin gewonnen.

Das Bleipflaster, vermischt mit überschüssigem Bleioxyd, löste sich zum gröfsten Teil in Äther. Vom Rückstande wurde abfiltriert, die ätherische Bleisalzlösung eingedunstet, und 48 g eines grünlich gelben Pflasters wurden gewonnen, von wachsartigem Geruch und bereits erwähnter Konsistenz. Blieb die ätherische Bleisalzlösung längere Zeit stehen, so schied sich ein grauweifser Niederschlag ab. Auch löste sich das aus klarer ätherischer Lösung gewonnene ölsaure Blei nicht wieder klar in Äther.

Aus diesem durch Äther gelösten Bleisalz wurde die Ölsäure mittels Phosphorsäure abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt.

Die ausgeschüttelte Menge der gewonnenen flüssigen Ölsäure betrug 26,0 g.

Bei einer zweiten Gewinnung, bei welcher nur 0,8425 g Glycerin gefunden wurden, resultierten 24,0 g flüssige Ölsäure.

Der in Äther unlösliche Rückstand des Bleipflasters wurde mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Hier resultierte, vermischt mit flüssiger Ölsäure, eine feste Säure in geringer Menge beim Ausschütteln mit Äther, die unter dem Mikroskop blumenkohlartige Krystalle zeigte. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 30 bis 34°.

Bei einer zweiten Gewinnung lag der Schmelzpunkt nach Abpressen der Säure mit Filtrierpapier und Reinigen mit heifsem Wasser schon bei 28 bis 30°; er stieg bei weiterer Behandlung mit wässerigem Alkohol auf 38°.

I. Die flüssige Ölsäure.

a. Aus frischen Sporen.

Zur Analyse wurden die erhaltenen 26,0 g Ölsäure in ätherischer Lösung mit Tierkohle entfärbt, mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert und wiederholt im Wassertrockenschrank durch ein doppeltes

Filter filtriert. Diese letzte Operation ist erforderlich, um der Ölsäure jeglichen Wassergehalt zu entziehen.

Diese so gereinigte Ölsäure stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit öliger Beschaffenheit dar, von wachsartigem Geruche. Bei — 15° wird sie trübe und dickflüssig, in fester Kohlensäure erstarrt sie zu einer körnigen Masse. Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol. Ihr spez. Gewicht ist bei 15,6° C. 0,9053. Durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff scheiden sich aus ihr salbenartige Körner ab. Über 200° erhitzt, bräunt sie sich und zersetzt sich in verschiedene Destillationsprodukte. Bei einer Temperatur von 360° erhält man ein schwach gelbliches, öliges Destillat, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe, von einem die Nasenschleimhaut angreifenden Geruch.

Beim Behandeln der flüssigen Ölsäure mit Salpetersäure (Elaïdinprobe der Öle nach der Pharmacopoea) blieb die Ölsäure anfangs flüssig, selbst nach einer Woche war sie nur schwach gelb gefärbt. Nach 14 Tagen begann die Säure bei ungefähr 15° teilweise zu erstarren; bis 0° abgekühlt, trat Erstarrung durch die gelbliche Gesamtmasse ein. — Die so erhaltene isomere Säure schmolz bei 15,5 bis 17°.

Silbersalz der flüssigen Ölsäure. Die Ölsäure wurde mit alkoholischer Ätznatronlösung gekocht zur Bildung des Natronsalzes. Zur Entfernung des überschüssigen Atznatrons wurde mit Kohlensäure gesättigt, filtriert, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol ausgezogen, von neuem Kohlensäure eingeleitet und das Verfahren so oft wiederholt, bis kein in heifsem 96 volumproz. Alkohol unlöslicher Rückstand hinterblieb. In der alkoholischen Natronsalzlösung brachte alkoholische Silbernitratlösung einen weifsen voluminösen Niederschlag hervor. Nach Filtration mit Hilfe der Wasserluftpumpe wurde der Niederschlag zwischen Filtrierpapier stark ausgepreſst und ohne Anwendung von Wärme getrocknet. Das erhaltene Silbersalz war amorph, schwach grau. Die Reduktion trat nur sehr allmählich ein.

Analyse des Silbersalzes.

1.	0,6475 g	= 0,191 g Ag	= 29,50 Proz.	Ag.
2.	0,1853 g	= 0,0541 g Ag	= 29,20 „	Ag
		= 0,3605 g CO_2	= 53,06 „	C
		= 0,1317 g H_2O	= 7,89 „	H.
3.	0,1972 g	= 0,0568 g Ag	= 28,81 „	Ag
		= 0,3843 g CO_2	= 53,15 „	C
		= 0,1455 g H_2O	= 8,20 „	H.

	Zusammenstellung. 1.	2.	3.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{16}H_{29}AgO_2$
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	29,50	29,20	28,81	29,17	29,91 Ag
C	—	53,06	53,15	53,10	53,19 C
H	—	7,89	8,20	8,05	8,04 H
O	—	—	—	9,68	8,86 O.

Analyse der freien Säure.

1. 0,288 g = 0,7941 g CO_2 = 75,19 Proz. C
   = 0,3003 g H_2O = 11,58 „ H.
2. 0,2095 g = 0,5818 g CO_2 = 75,74 „ C
   = 0,2210 g H_2O = 11,72 „ H.

	Zusammenstellung. 1.	2.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{16}H_{30}O_2$
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
C	75,19	75,74	75,47	75,59 C
H	11,58	11,72	11,65	11,81 H
O	—	—	12,88	12,60 O.

Nach den vorstehenden Analysen besitzt somit die flüssige Ölsäure des Öles von Lycopodium clavatum die empirische Formel: $C_{16}H_{30}O_2$.

Zum weiteren Nachweis der Molekulargröfse der Ölsäure wurde die Säure mit einem Überschufs titrierter Kalilauge in alkoholischer Lösung verseift; der Überschufs des Ätzkalis mit Salzsäure zurückgemessen.

1. Indikator Phenolphtaleïn. $^1/_3$ normale Salzsäure zum Zurücktitrieren.

0,587 g Ölsäure = 7,3 ccm $^1/_3$ norm. KOH = 0,1362 g KOH.

Wenn für die Ölsäure die Formel $C_{16}H_{30}O_2$ gilt, so erfordern 0,587 g 0,1295 g KOH.

Hiernach berechnet sich das Molekulargewicht der Ölsäure auf 241 gegenüber 254 (= $C_{16}H_{30}O_2$).

2. Indikator Lackmus. $^1/_4$ normale Salzsäure. Sehr verdünnte, stark alkoholische Lösung der Ölsäure.

0,752 g Ölsäure = 11,8 ccm $^1/_4$ norm. KOH = 0,1652 g KOH.

Molekulargewicht der Ölsäure = 255.

3. Bedingungen wie unter 2.

0,6825 g Ölsäure = 9,9 ccm $^1/_4$ norm. KOH = 0,1386 g KOH.

Molekulargewicht = 254.

Nach diesen Daten kommt der flüssigen Ölsäure die empirische Formel $C_{16}H_{30}O_2$ zu, sie ist eine Monocarbonsäure.

b. Ölsäure aus älteren Sporen.

Dieser flüssigen Ölsäure, welche vor der soeben beschriebenen gewonnen wurde, fehlte der wachsartige Geruch. Schon nach kurzem Aufbewahren schied sich aus ihr eine körnige, salbenartige, in Alkohol lösliche Masse ab, deren Schmelzpunkt bei 28° lag. Beim Erhitzen verhielt sie sich gleich der ersterwähnten flüssigen Ölsäure. Ihr Silbersalz färbte sich bald violett. Aus dieser Eigenschaft liefs sich auf eine Oxysäure schliefsen, welche Vermutung durch die Analyse Bestätigung fand.

Da die Analyse dieser Oxysäure der von der flüssigen Ölsäure $C_{16}H_{30}O_2$ voranging, unterblieb bei der letzteren die fraktionierte Fällung, weil bereits bei der Oxysäure, um die Einheitlichkeit der flüssigen Ölsäure des Lycopodiumöles festzustellen, das Natronsalz partiell mit Silberlösung gefällt war und die flüssige Oxyölsäure sich als ein Individuum erwies.

Das Natronsalz, bereitet aus 10,0 g der Oxyölsäure, wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit verdünntem Alkohol zu 500 ccm aufgefüllt.

a) 50 ccm dieser Lösung wurden versetzt mit 0,49 g Silbernitrat.
b) 50 ccm „ „ „ „ „ 0,25 g „
c) 100 ccm „ „ „ „ „ 0,25 g „

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

0,3365 g = 0,0952 g Ag = 28,29 Proz. Ag
= 0,627 g CO_2 = 50,82 „ C
= 0,2345 g H_2O = 7,74 „ H.

Analyse des Silbersalzes von Fällung b.

1. 0,1407 g = 0,0404 g Ag = 28,71 Proz. Ag
= 0,2646 g CO_2 = 51,28 „ C
= 0,1005 g H_2O = 7,93 „ H.
2. 0,3135 g = 0,0902 g Ag = 28,77 „ Ag
= 0,5773 g CO_2 = 50,22 „ C
= 0,2195 g H_2O = 7,78 „ H.

Analyse des Silbersalzes von Fällung c.

0,809 g = 0,228 g Ag = 28,18 Proz. Ag.

Da sich die Unterschiede der gefundenen Prozente in engeren Fehlergrenzen bewegen, ist der Schlufs berechtigt, die vorliegende Ölsäure für einen einheitlichen Körper anzusehen.

Zusammenstellung.

	Fällung a.	Fällung b. 1.	Fällung b. 2.	Fällung c.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{16}H_{29}AgO_3$
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	28,29	28,71	28,77	28,18	28,49	28,58 Ag
C	50,82	51,28	50,22	—	50,74	50,79 C
H	7,74	7,93	7,78	—	7,82	7,93 H
O	—	—	—	—	12,95	12,70 O.

Analyse der freien Oxyölsäure.

1. 0,2305 g = 0,5955 g CO_2 = 70,46 Proz. C
   = 0,227 g H_2O = 10,94 „ H.
2. 0,1825 g = 0,475 g CO_2 = 70,98 „ C
   = 0,189 g H_2O = 11,50 „ H.
3. 0,313 g = 0,809 g CO_2 = 70,49 „ C
   = 0,3228 g H_2O = 11,45 „ H.

Zusammenstellung.

	1.	2.	3.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{16}H_{30}O_3$
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
C	70,46	70,98	70,49	70,65	71,11 C
H	10,94	11,50	11,45	11,30	11,12 H
O	—	—	—	18,05	17,77 O.

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs die flüssige Ölsäure aus älteren Sporen die Oxysäure der Ölsäure ($C_{16}H_{30}O_2$) aus frischen Sporen ist.

Nachweis der Zugehörigkeit der flüssigen Öl- und Oxyölsäure zur Akrylsäurereihe bezw. Oxyakrylsäurereihe.

1. Nach Hübl's Methode[1] mittels alkoholischer Jodchlorquecksilberlösung läfst sich auf die Zugehörigkeit der Fettsäuren zu den verschiedenen Säurereihen durch die gefundene Jodzahl schliefsen.

0,215 g flüssige Ölsäure wurden in einer etwa 200 ccm fassenden Glasstopfenflasche mit 10 ccm reinem Chloroform und 10 ccm einer

[1] Dingler's Pharm. Journ. Bd. 253, S. 281.

alkoholischen Jodchlorquecksilberlösung versetzt und 2 Stunden bei öfterem Umschütteln sich überlassen. Die dunkelbraune Färbung ging in eine hellere über.

10 ccm Jodchlorquecksilberlösung = 18,1 ccm $Na_2S_2O_3$ - Lösung.

10,35 ccm $Na_2S_2O_3$ - Lösung = 0,127 g J.

Zum Zurückmessen des nicht von der Ölsäure addierten Jods waren erforderlich 2,8 ccm $Na_2S_2O_3$ - Lösung = 0,0343 g J.

Die anfangs zur Ölsäure hinzugegebene Menge Jod, welche in 10 ccm Jodchlorquecksilberlösung enthalten, betrug 0,2221 g J. Demnach hatte die Ölsäure 0,1878 g Jod aufgenommen.

Folglich beträgt die Jodzahl 87.4. (0,215 g Ölsäure : 0,1878 = 100 : x; x = 87,4.) Hieraus berechnet sich ein Jodgehalt des gebildeten Jodids zu 46,62 Proz. Das Ölsäurejodid von der Formel $C_{16}H_{30}J_2O_2$ besitzt einen Jodgehalt von 50 Proz.

II. Von der Oxylycopodiumölsäure wurde das Bromid dargestellt und in diesem das Brom bestimmt.

Zur ätherischen Lösung der Oxyölsäure wurde ätherische Bromlösung allmählich gefügt bis zur konstanten schwachen Rötung. Zu Anfang trat sofort Entfärbung ein ohne Entwickelung von Bromwasserstoff.

Aus letzterem Verhalten zu schliefsen, gehört die Säure nur zu den zweifach, nicht vierfach ungesättigten Säuren.

Nach Verdunstung des Äthers blieb eine gelblich weifse, salbenartige Masse zurück, welche in Äther, Alkohol, Chloroform, nicht in Petrolbenzin löslich war. Unter dem Mikroskop zeigten sich nadelförmige Aggregate. Durch wiederholtes Lösen, Umschmelzen, Krystallisieren wurde sie bis zu konstantem Schmelzpunkt (63 bis 65 °) gebracht, so nahezu rein erhalten.

Zur Brombestimmung wurde das vorstehend gewonnene Bromid durch Schmelzen mit Ätznatron zerlegt. Die alkoholische, mit Salpetersäure übersättigte Lösung der Schmelze fällte ich mit in Alkohol gelöstem Silbernitrat.

0,4625 g Bromid gaben 0,377 g AgBr = 34.70 Prozent. Br. $C_{16}H_{30}Br_2O_3$ besitzt einen Bromgehalt von 37,20 Prozent.

Die Vermutung, dafs die flüssige Lycopodiumölsäure und Oxyölsäure zur Akrylsäurereihe gehören, infolge der Löslichkeit ihrer Bleisalze in

Äther, wird durch die Hübl'sche Jodzahl wie durch den prozentischen Gehalt an Brom zur Gewifsheit erhärtet.

Um die Konstitution der flüssigen Ölsäure festzustellen, wurde

1. zur Spaltung durch Schmelzen mit Ätzkali und Ätznatron geschritten,
2. zur Oxydation mit Kaliumpermangat in alkalischer Lösung.

1. Spaltungsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure beim Schmelzen mit Atzkali und Atznatron.

Der Schmelzprozefs wurde dreimal vorgenommen; und zwar kamen auf einen Gewichtsteil Ölsäure 8 bis 10 Gewichtsteile Ätzalkali.

In allen drei Fällen wurde die Ölsäure in das geschmolzene Ätzalkali allmählich unter Umrühren mit einem Silberspatel eingegossen, darauf längere Zeit die Schmelzung fortgesetzt.

Operation I geschah mit Ätzkali über freiem Feuer: es resultierte eine braun gefärbte Masse; Operation II mit Atznatron über freiem Feuer: es resultierte hier desgleichen eine braun gefärbte Masse; Operation III mit Ätzkali nicht über freiem Feuer, sondern im untersten Fache eines Lufttrockenschrankes: zugleich wurde der Prozefs bereits nach einer Stunde unterbrochen: es resultierte eine in ihrer Hauptmasse gelbe Schmelze.

Bei allen drei Schmelzprodukten wurden die Fettsäuren mit Phosphorsäure frei gemacht; es schieden sich bei I und II braun gefärbte feste, bei III gelb gefärbte salbenartige Säuren ab. Die Trennung der flüssigen flüchtigen Fettsäuren von den nicht flüchtigen festen Säuren geschah durch Destillation im Wasserdampfstrom. Hierbei wurden in allen drei Fällen geringe Mengen einer weifsen festen Säure mitgerissen.

Zur Analyse gelangten die aus den Natronsalzen dargestellten Silbersalze der flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren.

A. Mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren.

Operation I. Ätzkali. Mit Silbernitrat nicht fraktioniert gefällt.

1. 0,401 g Ag-Salz = 0,249 g Ag = 62,09 Proz. Ag.
2. 0,2093 g Ag-Salz = 0,1319 g Ag = 63,02 „ Ag
   = 0,121 g CO_2 = 15,76 „ C
   = 0,0395 g H_2O = 2,09 „ H.

Vergleichende Zusammenstellung.

Gefunden	Berechnet aus $C_2H_3AgO_2$	Berechnet aus $C_3H_5AgO_2$	Berechnet aus $C_4H_7AgO_2$	
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Ag 62,55 (im Mittel)	64,67	59,66	55,38	Ag
C 15,76	14,37	19,89	24,61	C
H 2,09	1,79	2,76	3,59	H
O —	19,17	17,69	16,42	O.

Hieraus ergibt sich, dafs das flüchtige Produkt des Schmelzprozesses entweder ein Gemisch aus Propion- und Essigsäure oder Butter- und Essigsäure ist.

Der mittels Schwefelsäure und Alkohol aus dem Natronsalz durch Destillation dargestellte Äthyläther der flüchtigen Säuren besafs den Geruch nach Äthylacetat, jedoch nicht rein, wie es schien, war Äthylbutyrat beigesellt.

Das erhaltene Destillat des Äthyläthers wurde mit Ätzkali verseift, die Seife zur Trockne verdampft. Das trockene Kalisalz gab, mit Arsentrioxyd im Reagenzglase erhitzt, den Geruch nach Kakodyloxyd.

Demnach erscheint der Schlufs, dafs das flüchtige Schmelzprodukt neben einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt hauptsächlich aus Essigsäure besteht, gerechtfertigt.

Operation II. Ätznatron. Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.

Fällung a: Silbersalz.

$$0{,}4236\text{ g} = 0{,}2566\text{ g Ag} = 60{,}57\text{ Proz. Ag}$$
$$= 0{,}279\text{ g } CO_2 = 17{,}96\text{ „ C}$$
$$= 0{,}094\text{ g } H_2O = 2{,}47\text{ „ H.}$$

Fällung b: Silbersalz.

$$0{,}094\text{ g} = 0{,}0568\text{ g Ag} = 60{,}42\text{ Proz. Ag}$$
$$= 0{,}065\text{ g } CO_2 = 18{,}85\text{ „ C}$$
$$= 0{,}024\text{ g } H_2O = 2{,}83\text{ „ H.}$$

Die fraktionierte Fällung geschah dergestalt, dafs die alkoholische Lösung des Natronsalzes mit einer unzureichenden Menge Silbernitrat versetzt wurde und das Filtrat von neuem gefällt.

Vergleichende Zusammenstellung.

Operation I.	Operation II.		Berechnet aus		
	Fällung a.	Fällung b.	$C_2H_3AgO_2$	$C_4H_7AgO_2$	
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Ag 62,55	60,57	60,42	64,67	55,38	Ag
C 15,76	17,96	18,85	14,37	24,61	C
H 2,09	2,47	2,83	1,79	3,59	H
O —	—	—	19,17	16,42	O.

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, dafs das flüchtige Schmelzprodukt von Operation I eine gröfsere Menge Essigsäure enthält als das Produkt von Operation II. Folglich war die Einwirkung von schmelzendem Ätzkali über freiem Feuer eine tiefer greifende als von schmelzendem Ätznatron. Mithin stellt die Essigsäure, zugleich in Ansehung der fraktionierten Fällung bei Operation II, nicht das direkte, sondern ein sekundäres Spaltungsprodukt der ursprünglichen flüssigen Ölsäure vor.

Um das direkte Spaltungsprodukt möglichst unverändert zu gewinnen, wurde Operation III unter den angegebenen Mafsregeln eingeleitet. Hierbei vollzog sich die Spaltung nicht durch die Gesamtmenge der angewendeten flüssigen Ölsäure, wie aus der salbenartigen Konsistenz der nichtflüchtigen Säuren des Kolbeninhaltes zu schliefsen war.

Operation III. Schmelzen mit Ätzkali. Nicht über freiem Feuer. Nicht fraktioniert mit Silbernitrat gefällt.

Der aus dem Natronsalz dargestellte Äthyläther zeigte den reinen Geruch des Äthylbutyrats. Die ausgeschiedene freie Säure roch deutlich nach Buttersäure. Der Gehalt des Silbersalzes an Silber bestätigt den Charakter der flüchtigen Säure als Buttersäure.

0,2475 g Ag-Salz gaben 0,138 g Ag = 55,7 Proz. Ag.

Berechnet aus $C_4H_7AgO_2$:
55,38 Proz. Ag.

Somit ist Buttersäure als das direkte Spaltungsprodukt bei der Einwirkung von schmelzenden Ätzalkalien auf die flüssige Ölsäure nachgewiesen.

Die Buttersäure darf ihrer Struktur nach als Isoverbindung bezeichnet werden, da die Säure bei weiterer Einwirkung in Essigsäure zerfällt. Ferner findet lieser Schlufs Unterstützung durch das erhaltene flüchtige

Oxydationsprodukt der flüssigen Ölsäure mit Kaliumpermanganat: der Isocapronsäure. (cfr. Abschnitt Flüchtige Oxydationsprodukte.)

B. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren.

Die braun gefärbten festen Spaltungsprodukte wurden in ätherischer Lösung mit frisch ausgeglühter Tierkohle, welche noch warm in die Lösung gebracht wurde, entfärbt. Die Entfärbung gelang vollkommen.

Bei allen drei Operationen resultierten weifse, feste, in Nadeln krystallisierende Säuren, deren Schmelzpunkte nach Reinigung mit heifsem Wasser und Alkohol bei 42 bis 43° lagen. Die von den Wasserdämpfen bei der Destillation mit übergerissenen weifsen Flocken schmolzen bei 44°.

Der Äthyläther des festen Spaltungsproduktes stellte ein Öl vor, das sich bei 212° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzte.

Operation I. Ätzkali. Nicht fraktioniert mit Silbernitrat gefällt.

α. Analyse der freien Säure.
(Schmelzpunkt 42,5 bis 43°.)

1. 0,1792 g = 0,4842 g CO_2 = 73,68 Proz. C
   = 0,1915 g H_2O = 11,87 „ H.
2. 0,181 g = 0,49 g CO_2 = 73,83 „ C
   = 0,1907 g HO_2 = 11,70 „ H.

Zusammenstellung.

	1. Proz.	2. Proz.	Mittelzahlen. Proz.	
C	73,68	73,83	73,75	C
H	11,87	11,70	11,79	H
O	—	—	14,46	O.

β. Analyse des Silbersalzes.

1. 0,2266 g = 0,076 g Ag = 33,54 Proz. Ag
   = 0,4153 g CO_2 = 49,99 „ C
   = 0,1595 g H_2O = 7,82 „ H.
2. 0,2156 g = 0,071 g Ag = 32,93 „ Ag
   = 0,3924 g CO_2 = 49,64 „ C
   = 0,155 g H_2O = 7,98 „ H.
3. 0,444 g = 0,147 g Ag = 33,10 „ Ag.

Zusammenstellung.

	1.	2.	3.	Mittelzahlen.	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Ag	33,54	32,93	33,10	33,19	Ag
C	49,99	49,64	—	49,82	C
H	7,82	7,98	—	7,90	H
O	—	—	—	9,09	O.

Operation II. Ätznatron. Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.

α. Analyse der freien Säure.

(Schmelzpunkt 43° [nicht fraktioniert gefällt]).

0,176 g = 0,477 g CO_2 = 73,92 Proz. C
= 0,194 g H_2O = 12,24 „ H.

β. Silbersalz.

Zu 1,0 g des Natronsalzes wurde gefügt:
a) 0,34 g Silbernitrat; zum Filtrat:
b) 0,38 g „

Fällung a. Silbersalz.

1. 0,2565 g = 0,0897 g Ag = 34,97 Proz. Ag
= 0,431 g CO_2 = 45,83 „ C
= 0,162 g H_2O = 7,02 „ H.
2. 0,1898 g = 0,0673 g Ag = 35,46 „ Ag
= 0,316 g CO_2 = 45,41 „ C
= 0,117 g H_2O = 6,85 „ H.

Zusammenstellung.

	1.	2.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{12}H_{23}AgO_2$	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Ag	34,97	35,46	35,21	35,18	Ag
C	45,83	45,41	45,62	46,90	C
H	7,02	6,85	6,93	7,49	H
O	—	—	12,24	10,43	O.

Fällung b. Silbersalz.

1. 0,1826 g = 0,0609 g Ag = 33,36 Proz. Ag
= 0,3205 g CO_2 = 47,87 „ C
= 0,1243 g H_2O = 7,56 „ H.

2. 0,2187 g = (fehlt) Proz. Ag
= 0,376 g CO_2 = 46,90 „ C
= 0,147 g H_2O = 7,47 „ H.

Zusammenstellung von Operation I und II.

	Operat. I. Mittelzahlen	Operat. II. Mittelzahlen	Berechnet aus $C_{12}H_{24}O_2$ Schmelzpunkt 43,5°	
	Proz.	Proz.	Proz.	
C	73,75	73,92	72,00 C	
H	11,79	12,24	12,00 H	
O	14,46	—	16,00 O.	
	Nicht fraktioniert gefällt	Fraktioniert gefällt Fällung a.	Berechnet aus $C_{12}H_{23}AgO_2$	Mittelzahlen von Operat. II. fraktion. gefällt Fällung b.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	33,19	35,21	35,18 Ag	33,36 Ag
C	49,82	45,62	46,90 C	47,39 C
H	7,90	6,93	7,49 H	7,51 H
O	9,09	12,24	10,43 O.	11,74 O.

Da die erhaltene feste Säure bei 43° schmolz, einen ölartigen, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht destillierbaren Äthyläther gab, in Nadeln krystallisierte, so wurde sie als Laurinsäure betrachtet, welcher eine geringe Menge unzersetzter ursprünglicher Ölsäure beigemischt war. Die fraktionierte Fällung bestätigt diese Ansicht.

Somit sind die Spaltungsprodukte der Einwirkung von schmelzenden Ätzalkalien auf die flüssige Lycopodiumölsäure ($C_{16}H_{30}O_2$) indentifiziert mit Isobuttersäure und Laurinsäure.

2. Oxydationsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure.

I. 15,0 g flüssige Ölsäure wurden, in überschüssiger wässeriger Kalilauge gelöst, mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise oxydiert. Nach Abscheidung der Oxydationsprodukte aus ihren Kaliumverbindungen mittels Phosphorsäure wurde im Wasserdampfstrome destilliert.

Es resultierten dabei mit Wasserdämpfen flüchtige flüssige und nichtflüchtige, feste Säuren, welche als braungefärbter Kuchen im Destilllationskolben zurückblieben.

Die Oxydation geschah zunächst unter Anwendung von Wärme.

A. Flüchtige Säuren.

500 ccm des wässerigen Gesamtdestillates, welches zu 3 l aufgefüllt war, erforderten zur Sättigung 3,4 ccm normale Kalilauge.

Die zurückbleibenden 2500 ccm des Destillates wurden zur Überführung in das Natronsalz mit $3.4.5 = 17$ ccm normale Natriumcarbonatlösung gesättigt und eingedampft.

Nach dem Trocknen bei 100 bis 110° betrug das Gewicht des Natronsalzes 2,345 g.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des flüchtigen Oxydationsproduktes, falls dieses ein einheitlicher Körper ist, zu 116.

Denn: 17 ccm normale Na_2CO_3-Lösung = 0,391 g Na.

Gewicht des Natronsalzes = 2,345 g

Gewicht des zur Sättigung erforderlichen Natriums = 0,391 g

Freie flüchtige Säure = 1,954 g

$0{,}391 : 1{,}954 = 23 : x$; $x = 115$.

115 + 1 Gewichtsteil Wasserstoff = 116.

Molekulargewicht, berechnet aus $C_6H_{12}O_2 = 116$.

Das Natronsalz des flüchtigen Oxydationsproduktes gab Niederschläge mit Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleinitrat, Kaliumchlorid; keinen Niederschlag gab es mit Baryumnitrat. Die aus dem Natriumsalz mittels Phosphorsäure befreite Säure war spezifisch leichter als Wasser; unlöslich in Wasser, vom Geruch der Capronsäure. Sie besafs einen Siedepunkt von 197° (unkorrigiert). (Isobutylessigsäure siedet bei 199,7°.) Zinkacetatlösung fällte sie krystallinisch. Mit Weingeist und Schwefelsäure gab sie den charakteristischen Geruch des Äthylcapronats.

Silbersalz des flüchtigen Oxydationsproduktes.

Fraktionierte Fällung.

Fällung a. Zu 1,0 g Natriumsalz wurden 0,61 g Silbernitrat gesetzt.

Fällung b. Zum Filtrat von a 0,57 g Silbernitrat.

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

1.	0,2486 g	= 0,1218 g Ag	= 48,99	Proz.	Ag
		= 0,285 g CO_2	= 31,27	„	C
		= 0,108 g H_2O	= 4,83	„	H.
2.	0,189 g	= 0,093 g Ag	= 49,20	„	Ag
		= 0,221 g CO_2	= 31,89	„	C
		= 0,085 g H_2O	= 4,99	„	H.
3.	0,207 g	= 0,1015 g Ag	= 49,03	„	Ag.

Analyse des Silbersalzes von Fällung b.

0,2333 g = 0,115 g Ag = 49,29 Proz. Ag
= 0,272 g CO_2 = 31,79 „ C
= 0,1095 g H_2O = 5,21 „ H.

Zusammenstellung.

	Fällung a. 1.	2.	3.	Fällung b.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_6H_{11}AgO_2$
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	48,99	49,20	49,03	49,29	49,13	48,43 Ag
C	31,27	31,89	—	31,79	31,65	32,28 C
H	4,83	4,99	—	5,21	5,01	4,93 H
O	—	—	—	—	14,21	14,36 O

Hiernach unterscheidet sich Fällung b nicht von Fällung a. Folglich ist das flüchtige Oxydationsprodukt der Lycopodiumölsäure ein einheitlicher Körper und mit Capronsäure, und zwar Isobutylessigsäure, identifiziert, da sein Siedepunkt bei 197° (unkorrigiert) gefunden wurde.

B. Nichtflüchtige Oxydationsprodukte.

Der braungefärbte Fettsäurekuchen im Destillierkolben wurde wiederholt in heifsem Wasser umgeschmolzen und mit Tierkohle entfärbt. Das Produkt zeigte keine Krystallform, der Schmelzpunkt lag anfangs bei 44 bis 70°, dann bei 48 bis 70°.

Silbersalze der nichtflüchtigen Oxydationsprodukte.

Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.

Fällung a. In Anbetracht, dafs die flüchtigen Säuren nur aus Capronsäure bestanden, folglich eine Säure von 10 Atomen Kohlenstoff das nichtflüchtige Oxydationsprodukt bilden müfste, wurden zu 0,8 g des Natriumsalzes 0,32 g Silbernitrat gefügt.

Fällung b. Das Filtrat von a erhielt die gleiche Menge Silbernitrat.

Analyse des Silbersalzes von Fällung a.

1. 0,423 g = 0,1475 g Ag = 34,87 Proz. Ag
= 0,628 g CO_2 = 40,49 „ C
= 0,253 g H_2O = 6,64 „ H.

2. 0,178 g = 0,062 g Ag = 34,83 Proz. Ag
= 0,269 g CO_2 = 41,22 „ C
= 0,1075 g H_2O = 6,71 „ H.

Analyse des Silbersalzes von Fällung b.

0,0573 g = 0,0168 g Ag = 29,32 Proz. Ag
= 0,103 g CO_2 = 49,02 „ C
= 0,0445 g H_2O = 8,63 „ H.

Zusammenstellung.

	Fällung a.		Mittelzahlen.	Fällung b.
	1.	2.		
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	34,87	34,83	34,85	29,32
C	40,49	41,22	40,86	49,02
H	6,64	6,71	6,67	8,63.

Da die vorstehenden Resultate mit den Prozentgehalten keiner bekannten Säure übereinstimmten, aufserdem der Schmelzpunkt der einzelnen, zum mindesten zweier Säuren (wie die fraktionierte Fällung zeigt) nicht bestimmt war, wurde eine zweite Oxydation der flüssigen Ölsäure vorgenommen.

II. Während die erste Oxydation innerhalb zweier Tage unter Anwendung von Wärme vollzogen wurde, blieb diesmal Wärmezufuhr ausgeschlossen. Mit dem Zusatz einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung zur ätzalkalischen Lösung der flüssigen Ölsäure wurde erst nach Verlauf von 14 Tagen aufgehört, und zwar, als die grüne Farbe des Kaliummanganats erst nach mehreren Stunden verschwand.

Bei der Übersättigung mit Phosphorsäure nach Filtration schieden sich weifse Flocken ab. Die Trennung der flüchtigen Produkte von den nichtflüchtigen wurde wie bei I durch Destillation im Wasserdampfstrome vollzogen.

Obgleich ebenfalls 15,0 g flüssige Ölsäure in Arbeit genommen waren, resultierten diesmal nur 0,87 g Capronsäure, welche an ihrem Äthyläther wie ihrer Unlöslichkeit in Wasser erkannt wurde,

gegenüber 2,3664 g Capronsäure bei der ersten Oxydation. Zugleich zeigten die nichtflüchtigen Säuren im Destillationskolben ein anderes Aussehen.

Beim Erkalten schied sich oberhalb der Flüssigkeit eine feste, krystallinische, gelbliche Masse ab — am Boden lagen weifse Flocken.

Die oberhalb befindliche Säure löste sich nicht in heifsem Wasser. Obschon ihr Schmelzpunkt bei 103 bis 104° lag, war sie bei der Destillation im Dampfstrom im siedenden Wasser geschmolzen. Diese Säure, welche kein einheitlicher Körper zu sein schien, wurde mit Äther maceriert. Sie löste sich zum Teil darin unter Hinterlassung eines grauweifsen, pulverigen Rückstandes.

Der in Äther gelöste Teil (= Z) des Fettsäuregemisches begann bei 20° zu schmelzen.

Der grauweifse pulverige Rückstand (= Y), schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Schmelzpunkt bei 113°, stellte die gröfste Gewichtsmenge der erhaltenen Oxydationsprodukte vor.

Die weifsen Flocken (= X) des Bodens wurden von Z und Y durch Dekantieren vorsichtig getrennt, mit heifsem Wasser und Äther behandelt. Geschmolzen zeigten sie nach dem Erstarren unter dem Mikroskop kleine Schüppchen, deren Schmelzpunkt bei 116° lag.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs die zweite Oxydation einen scheinbar anderen Verlauf genommen als die erste, bei welcher fast ausschliefslich die Endoxydationsprodukte hervorgegangen waren, während hier gerade das Zwischenoxydationsprodukt in gröfster Menge erhalten wurde.

Die Fettsäure Z erwies sich als ein Gemisch von Y und unoxydierter flüssiger ursprünglicher Ölsäure.

Analyse des Silbersalzes der Säure X.

Schmelzpunkt 116°

1. 0,1605 g	= 0,059 g	Ag	= 36,76	Proz.	Ag
	= 0,233 g	CO_2	= 39,59	„	C
	= 0,095 g	H_2O	= 6,57	„	H.
2. 0,11 g	= 0,0405 g	Ag	= 36,82	„	Ag
	= 0,161 g	CO_2	= 39,92	„	C
	= 0,064 g	H_2O	= 6,46	„	H.

Zusammenstellung.

	1.	2.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{10}H_{19}AgO_3$ Monoxycaprinsäure.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	36,76	36,82	36,79	36,61 Ag
C	39,59	39,92	39,76	40,68 C
H	6,57	6,46	6,51	6,44 H
O	—	—	16,94	16,27 O.

Analyse der freien Säure Y (Hauptmenge).

Schmelzpunkt 113°.

0,1095 g = 0,268 g CO_2 = 66,75 Proz. C
= 0,112 g H_2O = 11,37 „ H.

Analyse des Silbersalzes der Säure Y.

1. 0,2944 g = 0,0814 g Ag = 27,65 Proz. Ag.
2. 0,19 g = 0,052 g Ag = 27,36 „ Ag
= 0,329 g CO_2 = 47,22 „ C
= 0,128 g H_2O = 7,48 „ H.
3. 0,1356 g = 0,037 g Ag = 27,28 „ Ag
= 0,2375 g CO_2 = 47,77 „ C
= 0,112 g H_2O = 9,17 „ H.

Zusammenstellung.

	1.	2.	3.	Mittelzahlen.	Berechnet aus $C_{16}H_{31}AgO_4$ Dioxypalmitinsäure.
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	27,65	27,36	27,28	27,43	27,27 Ag
C	—	47,22	47,77	47,49	48,48 C
H	—	7,48	9,17	8,32	8,08 H
O	—	—	—	16,76	16,17 O.

Zusammenstellung der nicht flüchtigen Produkte von Oxydation I und II.

	Oxydation I. Fällung a.	Oxydation II. Säure X. Schmelzpunkt 116°.	Berechnet aus $C_{10}H_{19}AgO_3$ Oxycaprinsäure.
	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	34,85	36,79	36,61 Ag
C	40,86	39,76	40,68 C
H	6,67	6,51	6,44 H
O	—	16,94	16,27 O.

	Oxydation I. Fällung b.	Oxydation II. Säure Y. Schmelzpunkt 113°.	Berechnet aus $C_{16}H_{29}(OH)_2AgO_2$ Dioxypalmitinsäure.
	Proz.	Proz.	Proz.
Ag	29,32	27,43	27,27 Ag
C	49,02	47,49	48,48 C
H	8,63	8,32	8,08 H
O	—	16,76	16,17 O.

	Gefunden freie Säure Y. Schmelzpunkt 113°.	Berechnet aus $C_{16}H_{30}(OH)_2O_2$ Dioxypalmitinsäure.
	Proz.	Proz.
C	66,75	66,66 C
H	11,37	11,11 H
O	—	22,23 O.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dafs bei der ersten Oxydation dieselben Produkte wie bei der zweiten entstanden waren, nur gelang bei No. 1 nicht, dieselben durch Fällung mit Silbernitrat scharf zu trennen; ferner, dafs die Oxydationsprodukte der flüssigen Lycopodiumölsäure sind:

a) Isocapronsäure (Isobutylessigsäure),

b) Monoxycaprinsäure,

c) Dioxypalmitinsäure (als Zwischenprodukt);

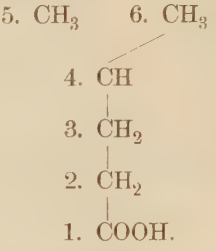
dafs bei der ersten Oxydation die Oxydation eine tiefer greifende war als bei der zweiten: weil bei No. I eine grofse Menge Isocapronsäure und eine geringe Menge Dioxypalmitinsäure — dagegen bei No. II eine grofse Menge Dioxypalmitinsäure und eine geringe Menge Isocapronsäure erhalten worden war. Folglich mufs Dioxypalmitinsäure das erste Oxydationsprodukt sein, welches bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die flüssige Ölsäure entsteht, und welches bei fortschreitender Oxydation in Isocapronsäure und Monoxycaprinsäure zerfällt.

Um diesen Zerfall der erhaltenen Dioxypalmitinsäure nachzuweisen, wurde ein Teil derselben von neuem für sich der Oxydation in ätzalkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat unterworfen. Es entstand als flüchtiges Produkt Isocapronsäure, erkannt sowohl an dem ihr eigentümlichen charakteristischen Geruche wie dem ihres Äthyläthers und an ihrer Unlöslichkeit in Wasser. Im Destillierkolben hinterblieben als nicht flüchtiges Oxydationsprodukt weifse Flöckchen, welche im siedenden Wasser nicht schmolzen; ihr Schmelzpunkt lag über 100°, bei 160° waren sie zersetzt.

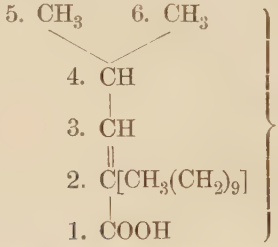
Konstitution der flüssigen Lycopodiumölsäure
$C_{16}H_{30}O_2$.

Den Grundstein zum molekularen Aufbau bildet die als flüchtiges Oxydationsprodukt gewonnene Isocapronsäure.

Isocapronsäure
oder
Isobutylessigsäure.



Zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 tritt doppelte Bindung ein unter Austritt zweier Wasserstoffatome bei 2 und 3; zugleich wird das an 2 gebundene Wasserstoffatom durch das Alkyl-Decyl $C_{10}H_{21} = [CH_3(CH_2)_9]$ ersetzt:



$= C_{16}H_{30}O_2$
α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure.

Da bei der Oxydation Isocapronsäure erhalten wurde und beim Schmelzen mit Ätzkali Buttersäure, so war die einfachste Kombination, zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 im Schema des Moleküles Isocapronsäure doppelte Bindung anzunehmen (der Komplex der Atomgruppen 3, 4, 5, 6 addiert 2 Atome Sauerstoff und verwandelt sich in Buttersäure) — wie, da noch 10 Atome Kohlenstoff und 21 Atome Wasserstoff zur Molekularformel $C_{16}H_{30}O_2$ fehlten, das Radikal $C_{10}H_{21}$ zu substituieren. Die Anwesenheit des Radikals Decyl gewann Wahrscheinlichkeit durch das Auftreten der Monoxycaprinsäure als Oxydationsprodukt. Die Warscheinlichkeit wurde zur Gewifsheit durch den Zerfall der Ölsäure beim Schmelzen mit Ätzkali in Buttersäure und Laurinsäure. Und zwar, da die Buttersäure bei tieferer Einwirkung von schmelzendem Ätzkali in Essigsäure zerfiel, war die Buttersäure Isobuttersäure (Dimethylessigsäure). Die Richtigkeit dieses Schlusses findet Bestätigung durch die Konstitution der als Oxydationsprodukt erhaltenen Isocapronsäure,

welche nach der Temperatur ihres Siedepunktes identisch mit Isobutylessigsäure ist. Folglich kann die Substitution des Radikals Decyl nicht bei den Kohlenstoffatomen 3, 4, 5, 6 geschehen, weil diese Atomgruppen zur Bildung der Dimethylessigsäure in Anspruch genommen werden. Das Auftreten von Laurinsäure als Schmelzprodukt bestimmt noch vollends die α-Stellung von $C_{10}H_{21}$.

Die Anwesenheit der Atomgruppe Decyl wird durch das Auftreten der Monoxycaprinsäure als Oxydationsprodukt bestätigt.

Den Verlauf der Oxydation der flüssigen Lycopodiumölsäure zeigen an:

1. die Monoxycaprinsäure,
2. die gleichsam als Zwischenprodukt erhaltene Dioxypalmitinsäure, deren Zerfall, wie das Experiment erwies, bei nochmaliger Oxydation in Isocapronsäure und eine feste, nicht flüchtige Säure mit hohem Schmelzpunkt geschah.

I. Vorgang beim Schmelzen mit Ätzkali.

$$\begin{Bmatrix} CH(CH_3.CH.CH_3) \\ \| \\ C[CH_3(CH_2)_9] \\ | \\ COOH \end{Bmatrix} + 2KOH = \begin{Bmatrix} CH_2[CH_3(CH_2)_9] \\ | \\ COOK \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ | \\ COOK \end{Bmatrix} + 2H$$

α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure. — Kaliumlaurinat. — Kaliumdimethylacetat.

II. Vorgang bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung.

Zwei Hauptphasen.

a)
$$\begin{Bmatrix} CH(CH_3.CH.CH_3) \\ \| \\ C[CH_3(CH_2)_9] \\ | \\ COOK \end{Bmatrix} + O + 2KOH + H_2O = 2KOH$$

α-Kaliumdecyl-β-Isopropylacrylat.

$$+ \begin{Bmatrix} CH_2(CH_3.CH.CH_3) \\ | \\ CH[CH_2(OH).CH(OH)(CH_2)_8] \\ | \\ COOK \end{Bmatrix}$$

Kaliumdioxyisopalmitat

Der Eintritt des Sauerstoffes in die Decylgruppe wird begründet durch die Entstehung der Oxycaprinsäure als Oxydationsprodukt beim weiteren Fortschreiten der Oxydation und die isomere Natur der hier entstehenden Dioxypalmitinsäure durch das Auftreten der Isocapronsäure beim weiteren Zerfall.

b) $\left\{\begin{array}{l}CH_2(CH_3\,.\,CH\,.\,CH_3)\\ |\\ CH|CH_2(OH)\,.\,CH(OH\,.)(CH_2)_8| \\ |\\ COOK\end{array}\right. + 2O + KOH = 2H_2O$

α-Kaliumdioxydecyl-β-Isopropylpropionat.

$$+ \left\{\begin{array}{l}CH_2(CH_2CH<^{CH_3}_{CH_3})\\ |\\ COOK\end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ (CH_2)_7\\ |\\ CH(OH)\\ |\\ COOK\end{array}\right.$$

Kaliumisobutylacetat. α-Kaliumoxycaprinat.

Hierbei geht die primäre Alkoholgruppe der Decylseitenkette in die Carboxylgruppe der Oxycaprinsäure über.

Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dafs Phase a sich nicht bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Ätzkali vollzieht, sondern in zwei Unterphasen verläuft:

α) $C_{16}H_{30}O_2 + O = C_{16}H_{29}(OH)O_2$
Oxydecylisopropylacrylsäure.

β) $C_{16}H_{30}O_3 + 2KOH + H_2O = 2KOH + C_{16}H_{30}(OH)_2O_2$
Dioxyisopalmitinsäure.

Die Zerlegung des Oxydationsvorganges in ätzkalischer Lösung entspricht der Thatsache, dafs die der flüssigen Oxylycopodiumölsäure isomere Oxyhypogaeasäure bei vierundzwanzigstündigem Kochen mit Ätzkali Dioxypalmitinsäure (Schmelzpunkt 115°) liefert.

Somit ist die Konstitution der flüssigen Lycopodiumölsäure ($C_{16}H_{30}O_2$) festgestellt als

$\left\{\begin{array}{l}CH(CH_3\,.\,CH\,.\,CH_3)\\ ||\\ C(C_{10}H_{21})\\ |\\ COOH\end{array}\right.$ α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure.

II. Die feste Säure des Öles.

Beim Verseifen des Lycopodiumöles mit Bleioxyd entstand ein Pflaster, welches sich zum gröfsten Teil in Äther löste. Es hinterblieb ein grauweifser, mit noch unzersetztem Bleioxyd durchmischter, knetbarer Rückstand. Beim Zersetzen dieser Masse mit konzentrierter Salzsäure und Ausschütteln mit Äther wurden blumenkohlartige Krystalle in geringer Menge gewonnen, die mit flüssiger Ölsäure verunreinigt waren. Bei zweimaliger Gewinnung lag ihr Schmelzpunkt bei 28 bis 30° und 30 bis 34°. (cfr. S. 8.)

Trotz langwierigen Ausschüttelns des in Äther löslichen Bleisalzes aus dem darin unlöslichen Anteil gelang es nie, eine vollständige Trennung (bei den in Arbeit genommenen kleinen Quantitäten) der beiden Bleisalze herbeizuführen; in Äther lösliches Bleisalz wurde vom unlöslichen zurückgehalten, Mengen unlöslichen Bleisalzes gingen mit in die ätherische Lösung, aus welcher sie sich beim Stehen oder Verdunsten ausschieden.

Die geringen Mengen gewonnener fester Säure und ihre Vermischung mit der flüssigen Ölsäure liefsen unantastbare Resultate nicht erwarten.

Bei wiederholtem Behandeln der festen Säure mit Alkohol stieg der Schmelzpunkt, jedoch ohne Stabilität zu erreichen.

Gewinnung I.

Analyse der freien festen Säure.

0,119 g = 0,3237 g CO_2 = 74,19 Proz. C
= 0,1186 g H_2O = 11,07 „ H.

Gewinnung II.

(Fraktionierte Fällung mit Silbernitrat.)

Fällung a. Analyse des Silbersalzes.

0,207 g = 0,073 g Ag = 35,26 Proz. Ag
= 0,3285 g CO_2 = 43,28 „ C
= 0,126 g H_2O = 6,77 „ H.

Fällung b. Analyse des Silbersalzes.

0,2089 g = 0,0634 g Ag = 30,34 Proz. Ag
= 0,388 g CO_2 = 50,66 „ C
= 0,1455 g H_2O = 7,74 „ H.

Fällung c. Analyse des Silbersalzes.

0,05 g = 0,015 g Ag = 30,00 Proz. Ag.

Gewinnung III.

In der Erwartung, eine gröfsere Menge der festen Säure zu erhalten, wurde ein in nachstehender Weise gewonnenes Gemisch fester Säuren verwendet.

Beim Kochen der Sporen mit Kalilauge vom spezifisches Gewicht 1,32 (cfr. Abschnitt „Gas, welches sich beim Kochen der Sporen mit Kalilauge entwickelt") wurden nach Zersetzung der gebildeten Kaliseife mittels verdünnter Schwefelsäure aus 250,0 g Sporen 100,0 g eines unreinen Gemisches flüssiger und fester Fettsäuren erhalten. Die Trennung der Bleisalze durch Äther wurde auch hier vorgenommen.

Aus jenen 100 g des Gemisches resultierten nur 70,0 g flüssiger Ölsäure, während das Gewicht der festen Säuren 24,0 g betrug.

Bei der Trennung der flüssigen und festen Säuren mittels ihrer Bleisalze direkt aus dem Öl stellte sich das Verhältnis der flüssigen zur festen Säure wie 70 : 8 bis 15. Hier wie 70 : 24. Selbst wenn die bereits erwähnte Unvollständigkeit der Trennung der beiden Bleisalze durch Äther in Betracht gezogen wird, erscheint die Differenz zwischen 15 und 24 zu grofs, als dafs sie nicht in anderer Weise Erklärung finden sollte.

Die hier durch Abscheidung aus dem in Äther unlöslichen Bleisalz erhaltene feste Säure zeigte sich bei der fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat als ein Gemisch mehrerer Fettsäuren, von denen eine in Äther schwer löslich war. Der Schlufs dürfte daher berechtigt sein, dafs die flüssige Ölsäure beim Kochen der Sporen mit starker Kalilauge eine gewisse Veränderung erleidet.

Die auf diese Weise gewonnene Masse fester Säuren wurde, nach ihrer Reinigung und Entfärbung, in alkoholischer Lösung nach Zusatz von Ammoniak mit konzentrierter, wässeriger Magnesiumacetatlösung fraktioniert in der Siedhitze gefällt. Aus den Magnesiumsalzen wurden die Säuren mittels Phosphorsäure abgeschieden, abfiltriert und mit heifsem sauren Wasser ausgewaschen, zuletzt mit reinem Wasser, dann mit Äther aufgenommen.

Freie Säure von Magnesiumfällung a:

löslich in Äther, unkrystallisierbar, Schmelzpunkt 50°.

Freie Säure von Magnesumfällung b:

löslich in Äther, Beginn des Schmelzens bei 40°. Beim allmählichen Eindunsten der ätherischen Lösung schied sich aus einer ölartigen Säure eine Krystallmasse ab, deren Schmelzpunkt bei 59° lag.

Freie Säure von Magnesiumfällung c:

ein in Äther löslicher Teil (= α) und eine darin schwer lösliche Säure (= β).

α erstarrte, in heifsem Wasser geschmolzen, zu krystallinischen Öltropfen. Schmelzpunkt 52 bis 60°.

β löste sich nicht in heifsem Wasser; stellte ein weifses amorphes Pulver vor. Schmelzpunkt 93°.

Nach den drei fraktionierten Fällungen mit Magnesiumacetat wurde der Rest des Ammonsalzes mit Phosphorsäure zersetzt. Die hier in geringer Menge erhaltene Säure (= d) zeigte unter dem Mikroskop keine ausgebildeten Krystalle, sondern nur körniges Gefüge.

Säure d:

Beginn des Schmelzens bei 38°. Völlige Klarheit erst bei 65 bis 68°. Nach dem Erstarren, wobei sich im unteren Teil des Schmelzröhrchens ein deutlich krystallinisches Gefüge bildete, lag der Schmelzpunkt zwischen 68 bis 71°.

Wie aus den Schmelzpunkten der Säuren hervorgeht, ist keine der erhaltenen Säuren rein. Am geeignetsten zu weiterer Untersuchung erschienen die Säuren von Fällung c.

Säuren von Magnesiumfällung c.

Die Trennung α von β, welche letztere Säure wegen der weifsen amorphen Gestalt, des hohen Schmelzpunktes und der Schwerlöslichkeit in Äther in die Reihe der Oxysäuren gehört, geschah durch Maceration innerhalb längerer Zeitdauer mit Äther. Nach der dritten Äthermaceration war der Schmelzpunkt des schwer löslichen Teiles β von 93 auf 96° und des vom Äther gelösten Teiles von 60 auf 86° gestiegen. Diese Thatsachen zeigen, dafs der Schmelzpunkt von α jedenfalls unter 60° liegt.

Säure α (Schmelzpunkt 52 bis 60°) wurde geschmolzen und unter Rotation des Schälchens langsam erkalten gelassen. Hierbei krystallisierten aus dem noch flüssigen Teil warzenförmige Drusen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt aus Schüppchen bestehender Rosetten zeigten. Aus diesen Wärzchen (= α 1) wurde das Silbersalz dargestellt.

Analyse des Silbersalzes der Säure α 1.

0,033 g = 0,008 g Ag = 24,24 Proz. Ag
= 0,0705 g CO_2 = 58,28 Proz. C
= 0,029 g H_2O = 9,76 Proz. H.

Berechnet aus $C_{22}H_{43}AgO_2$, Behensäure:
24,16 Proz. Ag
59,06 Proz. C
9,62 Proz. H
7,16 Proz. O.

Der später erstarrende Anteil von Säure α (= α 2) schmolz nach Entfernung von α 1 bei 50 bis 56°.

Analyse der freien Säure α 2 (Schmelzpunkt 50 bis 56°).

0,0745 g = 0,2 g CO_2 = 73,22 Proz. C
= 0,0833 g H_2O = 12,42 Proz. H.

Berechnet aus $C_{14}H_{28}O_2$ (Schmelzpunkt 53,8°), Myristinsäure:
73,68 Proz. C
12,28 Proz. H
14,04 Proz. O.

Analyse des Silbersalzes der Oxysäure β (Schmelzpunkt 96°)

0,098 g = 0,031 g Ag = 31,63 Proz. Ag
= 0,167 g CO_2 = 46,48 Proz. C
= 0,072 g H_2O = 8,16 Proz. H.

Berechnet aus $C_{14}H_{27}AgO_3$:
30,77 Proz. Ag
47,86 Proz. C
7,70 Proz. H
13,67 Proz. O.

Zusammenstellung der Resultate von den drei Gewinnungen der festen Säure des Öles.

Produkt von Gewinnung I.	Produkt von Gewinnung III. Magnesiumfällung c. α 2	Berechnet aus $C_{14}H_{28}O_2$ Myristinsäure.
Proz.	Proz.	Proz.
C 74,19	73,22	73,68 C
H 11,07	12,42	12,28 H
O —	—	14,04 O.

Produkte von Gewinnung II. Silbersalz von Fällung a.	Silbersalz von Fällung b.	Berechnet aus $C_{14}H_{27}AgO_2$ Myristinsäure.
Proz.	Proz.	Proz.
Ag 35,26	30,34	32,25 Ag
C 43,28	50,66	50,14 C
H 6,77	7,74	8,06 H
		9,55 O.

Produkt von Gewinnung III. Magnesiumfällung c. Silbersalz der Säure β.	Berechnet aus $C_{14}H_{27}AgO_3$ Oxymyristinsäure.
Proz.	Proz.
Ag 31,63	30,77 Ag
C 46,48	47,86 C
H 8,16	7,70 H
O —	13,67 O.

Die Silberfällung bei Gewinnung II lehrt, dafs zum wenigsten zwei Säuren von verschiedenem Kohlenstoffgehalt in dem Gemisch fester Säuren des Öles enthalten sein müssen. Die Säuren, welche bei Gewinnung III analysiert, und zwar diejenigen, welche durch die Elementaranalyse mit Behensäure und Myristinsäure identifiziert wurden, können nicht als Zersetzungsprodukte der Einwirkung von Kalilauge oder Sauerstoff der Atmosphäre auf die Säuren des Öles betrachtet werden wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes und ihrer Zugehörigkeit zur Fettsäurereihe, sondern als normale Bestandteile des Öles, während die Oxysäure β, die mit einer Oxymyristinsäure identifiziert wurde, für einen anomalen Bestandteil gehalten werden mufs. Ein Vergleich der Analysen der verschiedenen Gewinnungen zeigt, dafs die Resultate untereinander in gewisser Beziehung stehen.

Die Anwesenheit der Behensäure im Lycopodiumöl kann nicht als bewiesen gelten, da die analysierte Menge des Silbersalzes zu gering

war, um einen sicheren Schlufs zu ziehen, ferner weil die Bestimmung des Schmelzpunktes fehlt, Warzen die Krystallform statt Nadeln waren, und weil die Säure trotz ihres hohen Kohlenstoffgehaltes bei der Fällung mit Magnesiumacetat erst in c erhalten wurde.

Dagegen mufs die Anwesenheit der Myristinsäure in den festen Säuren des Lycopodiumöles als konstatiert gelten, wie aus der Analyse der freien Säure $\alpha 2$ und des Silbersalzes der Oxysäure β (= Oxymyristinsäure) hervorgeht.

Wie die Analysen der Silbersalze ergaben, verhält sich Silbernitrat zu den Fettsäuren in alkoholischer Lösung entgegengesetzt wie Magnesiumacetat: Es wird stets die Säure mit niederem Kohlenstoffgehalt zuerst als Silbersalz abgeschieden.

Die analysierten Silbersalze wurden sämtlich auf die gleiche Weise, wie bei der flüssigen Lycopodiumölsäure angegeben, mittels der Natronsalze dargestellt.

Die Entfärbung der Säuren geschah immer in ätherischer Lösung durch frisch geglühte Tierkohle, welche noch warm zur Lösung gegeben wurde.

Zusammensetzung des Lycopodiumöles.

Ein präciser Ausdruck für die prozentische Zusammensetzung des Öles kann nicht gegeben werden.

30,0 g Öl gaben:

1. 26,0 g = 86,67 Proz. flüssige Ölsäure.

30,0 g Öl (von anderen Sporen):

2. 24,0 g = 80,00 Proz. flüssige Ölsäure.

30,0 g Öl gaben:

1. 1,5518 g = 5,18 Proz. Glycerin.

30,0 g Öl (von 2.):

2. 0,8425 g = 2,81 Proz. Glycerin.

Danach verbleiben für die feste Säure wechselnde Mengen von 8,15 Proz. und 17,19 Proz. Die leichte Zersetzbarkeit des Öles beim Aufbewahren gibt die Erklärung für die ungleichmäfsige Zusammensetzung.

Beweise hierfür sind die Abscheidung einer körnigen Masse von Salbenkonsistenz aus dem Öl, die auch in verschlossenen Gefäfsen stattfindet; ferner der Nachweis der Oxylycopodiumölsäure in älteren Sporen; ferner

die Anwesenheit einer Oxymyristinsäure als Bestandteil der festen Säure des Öles, endlich der verschiedene Glyceringehalt der Lycopodiumöle.

Die letztere Eigenschaft findet ihre Erklärung in der Unlöslichkeit des Glycerins in den angewendeten Extraktionsmitteln des Öles. Beim freiwilligen Oxydationsprozefs des Öles durch den atmosphärischen Sauerstoff wird das Glycerin eliminiert, die frei gewordenen Säuren lösen sich in den Extraktionsmitteln Äther, Chloroform, nicht aber das freie Glycerin. Vielleicht — und diese Möglichkeit liegt bei dem gefundenen Glyceringehalt von 5,18 Proz. und der Eigenschaft der Sporen, Weingeist zu Aldehyd zu oxydieren (cfr. Abschnitt „Alkoholischer Auszug"), nahe — vielleicht reagiert frisches Lycopodiumöl neutral und alle Säuren des Öles finden sich in ihm als Glyceride. Bei dem Öl saurer Reaktion ist die Glycerinmenge von 5,18 Proz. zu klein, um alle Säuren — und die Glycerinmenge von 2,81 Proz. zu grofs, um nur die feste Säure zu binden. Wären $C_{16}H_{30}O_2$ und $C_{14}H_{28}O_2$ als Glyceride im Öl, so wären ungefähr 11 Proz. Glycerin zu ihrer Bindung erforderlich, während 2,5 Proz. Glycerin die gröfstmöglichste Menge vorstellt, welche 17,2 Proz. Myristinsäure entspricht.

Es ist leicht einzusehen, dafs nach diesen Verhältnissen auch der Ölgehalt der Sporen Schwankungen unterworfen ist; er wird (wegen des abgeschiedenen und in Äther, Chloroform unlöslichen Glycerins) bei älteren Sporen geringer, bei jüngeren gröfser sein, wenn auch die Differenz nur kleine Mengen beträgt.

Das untersuchte Lycopodiumöl enthielt als normale Bestandteile

1. α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure 80 bis 86,67 Proz.
2. Glycerin in wechselnden Mengen,
3. Myristinsäure.

Gas, welches sich beim Kochen der Sporen mit Kalilauge entwickelt.

250,0 g Lycopodium und 1000,0 g Kalilauge (1,32) wurden in einem sehr geräumigen Kolben im Luftbade der Destillation unterworfen.

Es entwickelte sich schon bei Beginn der Erwärmung ein Gas von ammoniakähnlichem Geruche, welches Kurkumapapier bräunte, rotes Lackmuspapier bläute.

Das entweichende Gas und das wässerige Destillat wurden gemeinsam in Salzsäure aufgefangen.

Das salzsaure Destillat besafs einen eigentümlich urinösen Geruch, es färbte sich am Licht violett unter Abscheidung von Flocken. Beim Eindampfen hinterblieben schön ausgebildete, federartig angeordnete Krystalle, isomorph mit Ammonchlorid.

Das salzsaure Destillat gab mit Platinchlorid auf Zusatz von Äther-Weingeist oder beim Eindampfen einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ausgebildete Oktaeder zeigte; mit Goldchlorid keine, trotz Zusatzes von Äther-Weingeist, sich krystallinisch abscheidende Doppelverbindung. Der Eindampfrückstand hiervon mit Alkohol aufgenommen, gab eine goldgelbe Lösung, aus welcher sich beim Kochen mit Kalilauge wieder das ammoniakähnliche Gas entwickelte.

Die Destillation des flüchtigen ammoniakartigen Körpers wurde mit denselben Gewichtsmengen zum zweiten Male vorgenommen, jedoch das Gas vom Destillat gesondert in destilliertem Wasser aufgefangen.

Das mit dem Gas imprägnierte Wasser besafs den charakteristischen Geruch nach substituiertem Ammoniak.

Das Destillat selbst stellte eine dickliche Flüssigkeit von jenem, nur intensiverem, Geruche dar.

Beide Flüssigkeiten reagierten stark alkalisch; sie wurden zu den nachstehenden Reaktionen benutzt.

Die Alkaloidreagentien, mit Ausnahme von Kaliumwismutjodid und Jodlösung, welche geringe Trübungen verursachten, riefen in schwefelsaurer Lösung keine Niederschläge hervor. Mit Nefsler's Reagens entstand ein starker roter Niederschlag. Aus Alaunlösung wurde Aluminiumhydroxyd gefällt; aus Eisenchloridlösung Eisenhydroxyd; aus Kupfersulfatlösung Kupferhydroxyd, das bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels sich mit blauer Farbe löste. Mit Platinchlorid enstand ein Niederschlag, desgleichen mit Goldchlorid. Nach der Digestion in verschlossener Flasche mit Kohlenstoffsulfid in alkoholischer Lösung trat ein intensiver Geruch nach Sulfkarbaminsäuren auf:

$$2NH_2(x) + CS_2 = CS\begin{matrix}NH(x)\\ SNH_3(x)\end{matrix}$$

Der Alkohol wurde verdampft und alsdann entstand auf Zusatz von Eisenchlorid eine dauernde blutrote Färbung, die durch Salzsäure nicht, jedoch durch Goldchlorid verändert wurde. Quecksilberchlorid

fällte aus dem mit Kohlenstoffsulfid und Alkohol behandelten Körper nach Entfernung des Alkohols einen weifsen Niederschlag:

$$2CS{<}^{NH(x)}_{SNH_3(x)} + HgCl_2 = \begin{cases} CS{<}^{NH(x)}_{S} \\ CS{<}^{S}_{NH(x)} \end{cases} > Hg + 2NH_3(x)Cl.$$

Beim nachherigen Erwärmen war ein deutlicher Geruch nach Senföl nicht wahrzunehmen. Beim Kochen des Objektes mit Chloroform, Alkohol und starker Kalilauge trat Isonitrilgeruch auf. Wurden die Objektflüssigkeiten durch einen Tag mit Jodmethyl in verschlossener Flasche digeriert und das erhaltene Produkt mit Kalilauge destilliert, so resultierte wiederum eine Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruche. Beim Kochen mit Kaliumpermanganat trat Acetamidgeruch auf.

Alle diese Reaktionen — obgleich der Geruch nach Senföl nicht deutlich zu bemerken war — und die erwähnten Eigenschaften des Gases führen bezüglich seines Charakters zu dem Schlufs, dafs es ein substituiertes Ammoniak, und zwar ein primäres Monamin, ist.

Behufs Analyse des primären Monamins wurde mittels Platinchlorid aus der Chlorwasserstoffverbindung des Amins das Platindoppelsalz durch Eindampfen dargestellt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt. Hierbei bildete sich eine gröfsere Menge, mit bloſsem Auge erkennbarer, gelber oktaëdrischer Krystalle.

Platinbestimmung durch Glühen des Objektes.

1. 0,7135 g = 0,3045 g Pt = 42,67 Proz. Pt.
2. 0,7960 g = 0,341 g Pt = 42,84 „ Pt.
3. 1,0935 g = 0,4715 g Pt = 43,12 „ Pt.

Im Mittel: 42,87 Proz. Pt.

Chlorbestimmung. Das Platindoppelsalz wurde in geschmolzenes Ätzkali eingetragen.

1,1065 g = 1,9925 g AgCl = 44,55 Proz. Cl.

Stickstoffbestimmung. Da das Objekt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniakgeruch gab, wurde die Bestimmung des Stickstoffs auf alkalimetrischem Wege durch Destillation des Platinsalzes mit überschüssiger Kalilauge und Auffangen des entweichenden Amins in $^1/_4$ normaler Salzsäure ausgeführt.

0,4657 g = 6,7 ccm $^1/_4$norm. HCl = 5,04 Proz. N.

Infolge seiner Eigenschaften wie der vorstehenden analytischen Resultate ist das aus den Lycopodiumsporen beim Kochen mit Kalilauge sich entwickelnde Gas:

Monomethylamin $NH_2(CH_3)$.

Gefunden:	Berechnet aus $PtCl_4 . 2[NH_3(CH_3)Cl]$
42,87 Proz. Pt	41,57 Proz. Pt
44,55 „ Cl	44,93 „ Cl
5,04 „ N	5,90 „ N
	2,53 „ H
	5,07 „ C

Der Angabe Flückiger's, dafs selbst kochende Kalilauge (1,32 spez. Gewicht) ohne auffallende Wirkung auf die Sporen ist, dürfte zum präciseren Ausdruck das Wort „scheinbar" hinzuzufügen sein: da sich in der That bereits beim Erwärmen Monomethylamin entwickelt und beim Kochen das Öl der Sporen verseift wird. (cfr. S. 30.)

Der Ursprung des Monomethylamins liegt in den Albuminstoffen der Sporen: Wird die ätzalkalische Abkochung filtriert und mit Säure übersättigt, so entwickelt sich Wasserstoffsulfid, nachgewiesen durch Bräunung von Bleipapier.

Im Anschlufs hieran die Erklärung einer Erscheinung, welche auf die Bildung des Monomethylamins bei der Einwirkung von Ätzkali auf die Sporen zurückzuführen ist.

Als die Sporen mit Ätzkali über freiem Feuer geschmolzen wurden (cfr. Abschnitt „Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf die Sporen"), entzündeten sich öfters die entweichenden Gase, also auch das entstandene Methylamin. Bei der Übersättigung der in Wasser gelösten Kalischmelze mit Säure entwickelte sich Cyanwasserstoff, dessen Entstehung auf das Amin zurückzuführen sein wird, da eine Lösung von Methylamin, deren Dämpfe öfters entflammten, alsdann Blausäure enthält:

$$NH_2(CH_3) + 2O = C(NH) + 2H_2O.$$

Bestimmung des Stickstoffs in den Sporen.

Nach der Methode von Kjeldahl wurden Gewichtsmengen von etwa 0,5 g trockener Handelsware mit 0,5 g Quecksilberoxyd und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Farblosigkeit über freiem Feuer gekocht. Die erkaltete Ammon- und Quecksilbersulfat-

lösung wurde mit Hilfe von 40 ccm Wasser in einen geräumigen Kolben gebracht, mit 1,5 g krystallisiertem Natriumsulfid versetzt, nach beendeter Wasserstoffsulfidentwickelung mit geringen Mengen feiner Zinkspäne (um bei der folgenden Destillation Stofsen zu vermeiden) und mit konzentrierter Natronlauge im Überschufs der Destillation unterworfen. Zur Aufnahme des Destillates dienten 20 ccm $^1/_3$-normaler, mit Lackmus gefärbter Salzsäure.

1. 0,588 g trockener Handelsware = 1,1 ccm $^1/_3$-normaler HCl = 0,873 Proz. N.
2. 0,4995 g trockener Handelsware = 0,9 ccm $^1{}_3$-normaler HCl = 0,841 Proz. N.

Im Mittel enthalten die Lycopodiumsporen (trockene Handelsware) 0,857 Proz. Stickstoff.

Alkoholischer Auszug der Sporen.

250 g Lycopodium, für sich zerrieben, wurden mit etwa 2 l 96volumproz. Weingeist durch 6 Wochen maceriert. Der entstandene schwach gelbliche Auszug wurde nach Filtration der Destillation unterworfen.

Hierbei machte sich, bevor die Flüssigkeit ins Sieden geriet, der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar.

Das Aldehydgas wurde vom alkoholischen Destillat gesondert in destilliertem Wasser aufgefangen.

Das mit dem Gase imprägnierte Wasser besafs deutlich den Geruch nach Acetaldehyd. Aus ammoniakalischer Silberlösung schied es beim Erwärmen Silber aus, beim Stehen in der Kälte schlug sich das Silber in Form eines Spiegels nieder.

Die Entstehung des Acetaldehyds aus dem Äthylalkohol wird auf die fein zerriebenen Sporen zurückzuführen sein. Es wurden daher zerriebene Sporen mit Jodkaliumlösung in einer Porzellanschale angerührt und zwei Tage stehen gelassen. Zur Kontrolle wurde dieselbe Jodkaliumlösung gleichfalls der Luft in einem Schälchen ausgesetzt. Die Sporen enthaltende Jodkaliumlösung wurde alsdann in einem Reagenzcylinder mit Stärkelösung versetzt. Nach dem Absitzen der Sporen war die darüber befindliche Flüssigkeit violett gefärbt. Die Jodkaliumlösung ohne Sporen blieb dagegen unverändert. Ferner wurden, um den Versuch beweisender zu gestalten, zerriebene Sporen in einer verschlossenen Flasche mit Jodkaliumlösung durch 14 Tage maceriert.

Nach Zusatz von Stärke trat jedoch keine Bläuung ein. Um die Entstehung des Aldehyds aus dem Alkohol zweifellos festzustellen, wurden 5 g Sporen mit Weingeist abermals in einem offenen Kölbchen maceriert. Nach Verlauf von 8 Tagen war Aldehydgeruch noch nicht zu bemerken, allein nach 14 Tagen trat er auf. Das Wasser der Vorlage, in welches das Aldehyd destilliert wurde, reduzierte Silberlösung unter Bildung eines Spiegels, es wurde beim Kochen mit einigen Tropfen Kalilauge gelb, zugleich trat hier der charakteristische Geruch des Aldehydharzes auf. Als mit Chloroform extrahierte Sporen, welche von der Ölgewinnung her noch etwas Chloroform enthielten, zur Bereitung des wässerigen Auszuges mit Wasser gekocht wurden, entwickelte sich Chlorkohlenoxyd.

Aus den vorstehenden Reaktionen scheint hervorzugehen, dafs fein zerriebene Lycopodiumsporen die Eigenschaft des Kohlenstaubes teilen, den Sauerstoff der Atmosphäre zu ozonisieren.

Dafs bei dem Versuch mit Jodkaliumlösung in verschlossener Flasche die Bläuung mit Stärke nicht eintrat, dürfte seinen Grund darin haben, dafs bei der Maceration in verschlossener Flasche der anfangs modifizierte Sauerstoff nicht ausreichte, eine gröfsere Menge Jod auszuscheiden, als die in den Sporen enthaltene ungesättigte Ölsäure zur Bildung ihres Jodides addierte.

Gegen Ende der Destillation des alkoholischen Auszuges begann sich das durch den Alkohol extrahierte Lycopodiumöl abzusondern. Nach möglichster Entfernung des Alkohols wurde der noch warme, trübe Destillationsrückstand, welcher einen schwachen vanillinartigen Geruch besafs, in einen Scheidetrichter gebracht, in welchem sich das Öl unten abschied.

Das Gewicht dieses aus 250 g Lycopodium gewonnenen Öles im unreinen Zustande betrug 25,0 g = 10 Proz. Buchholz hatte durch Alkohol nur 6 Proz. Öl entzogen.

Aus der über dem Öl stehenden alkolischen Flüssigkeit hatten sich nach 12 Stunden kleine prismatische weifse Krystalle an den Trichterwandungen ausgeschieden.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde, gesondert von den Kryställchen, eingedampft, darauf mit Äther versetzt. Ein gelber, intensiv süfs schmeckender Syrup wurde niedergeschlagen, der nach dem Abspülen

mit Äther (zur Entfernung des noch anhaftenden Öles) und Trocknen im Wassertrockenschrank 4,627 g wog = 1,85 Proz. Nach dem Trocknen erstarrte der Syrup beim Erkalten allmählich zu einer trüben krystallinischen Masse, welche durch Behandeln mit Tierkohle, Ausfällen aus der wässerigen Lösung mit Äther-Weingeist gereinigt wurde. Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung der krystallinischen Masse blieb ein schwach gelblicher, krümeliger, hygroskopischer Rückstand, der sich leicht zerreiben liefs.

Ein Kryställchen der aus alkoholischer Lösung erhaltenen prismatischen kleinen Krystalle gab folgende Reaktionen:

Mit konzentrierter Schwefelsäure trat Bräunung, später Schwärzung ein; mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, Reduktion ohne Spiegel; mit Fehling's Lösung gekocht, keine Reduktion; bei längerem Kochen geringe Abscheidung von rotem Kupferoxydul; mit Fehling's Lösung gekocht, nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, starke Reduktion.

Die Reduktionen des Syrups nach seiner Reinigung waren folgende:

Die aus dem Syrup erhaltene zerriebene hygroskopische Masse im Wassertrockenschrank erhitzt, flofs nicht zusammen. Auf Platinblech erhitzt, schmolz sie anfangs, dann verbrannte sie unter Abscheidung von Kohle und Verbreitung des Karamelgeruchs. Mit offizineller Salpetersäure gekocht, gab sie Oxalsäure. Mit Natronlage gekocht, blieb sie farblos. Mit konzentrierter Schwefelsäure trat Bräunung, später Schwärzung ein; mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, Reduktion ohne Spiegel; desgleichen mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte; mit Fehling's Lösung gekocht, geringe Reduktion; mit Fehling's Lösung gekocht, nach Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, starke Reduktion.

Nach diesen Reaktionen sind die Kryställchen identisch mit der hygroskopischen Masse; beide nach ihrem qualitativen Verhalten mit Rohrzucker. Deshalb wurde zur Polarisation im Wild'schen Polaristrobometer geschritten.

0,815 g wurden zu 25 ccm mit destilliertem Wasser gelöst. Das spez. Gewicht dieser Lösung bei 15° C. betrug 1,0085. Diese Lösung lenkte den polarisierten Lichtstrahl bei 200 mm Rohrlänge und 15° C. um 4° 20′ nach rechts ab. Hiernach berechnet sich der Prozentgehalt der Lösung, wenn der gelöste Körper mit Rohrzucker identisch ist, aus der Ablenkung zu 3,231 Proz.

1^0 Wild = 0,752 g Rohrzucker.
$4^0\ 20'$ „ = $4{,}333^0$ Wild.
$0{,}752 \cdot 4{,}333 = 3{,}258\,416$ g Rohrzucker in 100,85 g Lösung.
= 3,231 Proz. Rohrzucker in der Lösung.

Abgewogen waren 0,815 g des Körpers, welche zu 25 ccm aufgefüllt waren, gleich 3,26 Proz. des Körpers in der Lösung gegenüber der berechneten Menge von 3,231 Proz. Rohrzucker.

Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens.

$\alpha = +\,4^0\,20' = +\,4{,}333^0$ Wild.
p = 0,03231 g Substanz in 1,0 g der Lösung.
G = spez. Gewicht der Lösung = 1,0085.
l = Länge des Rohrs in Decimetern = 2.

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{\text{p. l. G.}} = \frac{4{,}333}{0{,}03231 \cdot 2 \cdot 1{,}0085} = 66{,}4$$

spezifisches Drehungsvermögen des Körpers bei 15° C. und der Konzentration der Lösung von 3,231 Proz.

$[\alpha]_D$ des Rohrzuckers bei 20° C. = 64,1.

Aus den beschriebenen Reaktionen, der Rechtsdrehung des polarisierten Lichtstrahles und des spezifischen Drehungsvermögens geht hervor, dafs in den Sporen von Lycopodium clavatum Rohrzucker zum mindestens zu 1,85 Proz. enthalten ist.

Diese Thatsache haben bereits Buchholz („Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, 1807“) und Rebling („Archiv der Pharmacie“ und „Pharmaceutische Centralhalle“ 1855) konstatiert ersterer ohne Angabe bestimmter Reaktionen und Eigenschaften des gefundenen Zuckers, lediglich infolge der Krystallform und des süfsen Geschmacks, letzterer durch die Gallenreaktion. Buchholz fand 3 Proz., Rebling 1,5 Proz. Rohrzucker.

Wässeriger Auszug.

Der nach dem alkoholischen Auszug aus denselben Sporen kalt bereitete wässerige gab nach wochenlangem Stehen ein strohgelbes Filtrat, das ein bräunlich-gelbes, homogenes Extrakt von nicht unangenehmem, etwas karamelartigem Geruche und fadem Geschmack nach dem Eindampfen lieferte.

Beim nachherigen Auskochen der nämlichen Sporen wurde eine zweite Menge Extrakt von gleicher Beschaffenheit gewonnen.

Der Zuckergehalt beider Extrakte, mittels Fehling's Lösung nach Inversion bestimmt, berechnete sich auf 0,699 g Invertzucker = 0,664 g Rohrzucker.

Hiernach erhöht sich der Rohrzuckergehalt der Sporen auf 2,12 Proz.

Die wässerige Abkochung vorher entölter Sporen und deren Extrakte besafsen die gleichen, soeben beschriebenen Eigenschaften.

Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf die Sporen.

In 5 Teile schmelzendes Ätzkali wurde 1 Teil fast völlig entfetteter Sporen allmählich unter Umrühren eingetragen. Bei dem über freiem Feuer vorgenommenen Schmelzprozefs entstand unter heftigem Aufschäumen (Entwickelung von Ammoniak oder Ammoniak verwandten und anderen brennbaren Gasen, welche öfters mit leuchtender Flamme brannten) eine braune Masse. Der Nachweis des Ammoniaks, bezw. Monomethylamins, geschah mit Lackmus-, Kurkuma- und Mercuronitratpapier. Der Schmelzprozefs wurde fortgesetzt bis zum Aufhören des Schäumens.

Erkaltet, stellte die Schmelze eine wachsartige, braunschwarze Masse dar von unangenehmem, urinösem Geruche. Sie löste sich völlig klar in Wasser zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Diese Lösung wurde mit Salzsäure schwach übersättigt. Cyanwasserstoff (erkannt durch Geruch und Guajakpapier) entwickelte sich neben geringen Mengen Schwefelwasserstoff unter Verbreitung eines fäkalen Geruches, welcher der sich abscheidenden schwarzen, schmierigen Masse angehörte. Von dieser Masse wurde abfiltriert.

Das schwach saure Filtrat wurde mit Äther geschüttelt. Beim Verdunsten blieb ein fettiger, schmieriger Rückstand (noch freie Ölsäure aus den Sporen) von saurer Reaktion und fäkalem Geruche. Beim Stehen bildeten sich kleine nadelförmige Krystalle. Der Gesamtrückstand der Ätherausschüttelung wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeschüttelt:

1. mit Chloroform. Nach dem Verdunsten: braunschwarze schmierige, stark sauer reagierende Masse. Diese wiederum mit Wasser aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt, gab eine geringe Menge eines braunschwarzen harzigen Körpers von fäkalem Geruche.

2. mit Äther. Nach dem Entfärben mit Tierkohle und Verdunstung hinterblieben zu Büscheln geordnete, nadelförmige weifse Krystalle, welche sich nach der Lassaigne'schen Probe als stickstofffrei erwiesen. Diese Krystalle gaben folgende Reaktionen: Durch rauchende Salpetersäure geschah heftige Einwirkung unter Erstarrung zu einer weifsen Krystallmasse. Kalilauge löste sie mit gelblicher, offizinelle Salpetersäure mit grünlich-gelber Farbe. Diese letztere Lösung in Kalilauge getropft rief tiefrote Färbung hervor. Durch 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung wurde in der verdünnten salpetersauren Lösung eine tief rotbraune Färbung bewirkt.

Nach diesen Eigenschaften scheinen die Krystalle den Benzolderivaten anzugehören. Beim Aufbewahren zur Analyse nahmen sie eine rotbraune Farbe an unter Verwandelung in eine krystallinische knetbare Masse von loheartigem Geruch und adstringierendem Geschmack.

Die wässerige Lösung dieser krystallinischen rotbraunen Masse war cochenillefarbig, von saurer Reaktion. Der Schmelzpunkt war nicht genau zu bestimmen. Von konzentrierter Schwefelsäure wurde sie mit tiefvioletter Farbe gelöst, Benzol löste nicht und blieb farblos. Durch Äther liefsen sich geringe Mengen ursprünglicher Krystalle entziehen und die Lösung war nur schwach rot gefärbt.

Die wässerige Lösung der rotbraunen Masse gab mit Eisenchlorid smaragdgrüne Färbung bei grofser Verdünnung; in konzentrierter Lösung entstand eine blaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung rotbraun wurde. Ferrosulfat rief vorübergehende tiefviolette Färbung hervor; verdünnte Sodalösung rotviolette Farbe, deren violetter Schein allmählich verschwand; es trat weinrote Färbung auf. Mit ammoniakalischer Silberlösung trat sofort ein starker Silberspiegel auf; mit Fehling's Lösung gekocht geringe Reduktion nach längerer Zeit. Durch einen Tropfen Kalilauge wurde weinrote Färbung und Fluorescenz bewirkt. Durch Bleiessig entstand ein blauweifser Niederschlag, durch Bleiacetat ein rötlich-weifser, der sich in verdünnter Essigsäure löste.

Nach diesen Reaktionen scheint das beim Schmelzen der Sporen mit Ätzkali gewonnene Benzolderivat mit Protocatechusäure nahe verwandt zu sein. Sein Ursprung ist vielleicht in dem Körper zu suchen, welcher (cfr. „Alkoholischer Auszug") bei der Destillation des alkoholischen Auszuges den Geruch nach Vanillin auftreten liefs.

Die schwarze Masse, welche bei Übersättigung der Schmelze mit Salzsäure ausgeschieden wurde, löste sich nur teilweise in 96 volumproz.

Alkohol. Sie wurde deshalb wieder mit Hilfe von wenig Kalilauge in Lösung gebracht. Benzol, darauf Salzsäure im Überschufs hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb derselbe harzige Körper von fäkalem Geruche wie unter Ausschüttelung 1, nur in gröfserer Menge. Er erwies sich als stickstofffrei.

Auch diesmal schied sich bei Übersättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure wiederum die schwarze Masse ab. Sie wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure von neuem ausgefällt und im Wassertrockenschrank getrocknet. Hier flofs sie wie ein Harz zusammen. Erkaltet, liefs sie sich leicht zu einem braunen, glänzenden Pulver zerreiben, das bei erneutem Erhitzen nicht wieder zusammenschmolz. In ammoniakalischer Kupferoxydlösung, mit welcher das erhaltene Pulver durch einen Tag maceriert wurde, löste es sich auf. Aus der Lösung schied Salzsäure braune schmierige Flocken ab.

Dieses letzte Produkt der Kalischmelze dürfte die Zellmasse der Sporen vorstellen, welche mit Pollenin bezeichnet worden ist.

Zum Schlufs möge die von Flückiger („Pharmakognosie des Pflanzenreichs") festgestellte Thatsache erwähnt sein, dafs ein flüchtiges Alkaloid in den Sporen enthalten ist, jedoch in sehr geringer Menge. 8 kg Lycopodiumsporen mit säurehaltigem Wasser ausgekocht, gaben bei der Destillation dieser Abkochung mit Ätznatron nur Spuren eines Alkaloides.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Die Sporen von Lycopodium clavatum

1. liefern 1,155 Proz. neutral reagierende mineralische Bestandteile, welche hauptsächlich aus den Phosphaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, des Eisens und der Thonerde bestehen neben geringeren Mengen von Calciumsulfat, Kaliumchlorid, Aluminiumsilicat und Spuren von Mangan.

2. Sie enthalten 49,34 Proz. eines grüngelben Öles von saurer Reaktion, das sich aus 80 bis 86,67 Proz. einer flüssigen Ölsäure, wechselnden Mengen Glycerin und eines Gemisches fester Säuren zusammensetzt.

Die flüssige Ölsäure $C_{16}H_{30}O_2$ gibt ein in Äther lösliches Bleisalz, sie gehört zur Ölsäurereihe, ihre Konstitution ist als α-Decyl-β-Isopropyl-acrylsäure zu bezeichnen.

In der festen fetten Säure des Öles ist Myristinsäure enthalten, welche wahrscheinlich den Hauptbestandteil des festen Säuregemisches bildet.

3. Die Sporen liefern sowohl beim Erwärmen als beim Kochen mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1,32 Monomethylamin.

4. Die trockene Handelsware gibt 0,857 Proz. Stickstoff.

5. Die Sporen enthalten zum mindesten 2,12 Proz. Rohrzucker.

6. Sie oxydieren, mit Alkohol maceriert, diesen zu Acetaldehyd: eine Eigenschaft der Sporen, welche durch deren Fähigkeit, Sauerstoff in Form des Ozons zu verdichten, ihre Erklärung findet.

7. Sie geben bei Einwirkung von schmelzendem Ätzkali

a) einen braunen, harzigen, stickstofffreien Körper von fäkalem Geruche und saurer Reaktion;

b) in Äther, Wasser, nicht in Chloroform lösliche, stickstofffreie, nadelförmige Krystalle, ein Benzolderivat, das mit Protocatechusäure in naher Beziehung steht.

Lebenslauf.

Ich, Alfons Langer, katholischer Konfession, wurde am 20. Jun 1859 zu Breslau geboren als Sohn des Fabrikinspektors Josef Langer und dessen Ehefrau Luise, geb. Prochnow. Von Oktober 1868 bis Oktober 1875 besuchte ich das Realgymnasium zum heiligen Geist zu Breslau und verliefs die Anstalt, um Apotheker zu werden. Nach Absolvierung der pharmaceutischen Gehilfenprüfung (Oktober 1878) und der vorgeschriebenen Servierzeit wurde ich im November 1881 als stud. pharm. in der philosophischen Fakultät der Universität Breslau immatrikuliert. Das pharmaceutische Staatsexamen bestand ich Ostern 1883. Oktober 1884 bezog ich abermals die Universität Breslau, leistete von 1884 bis 1885 meiner Militärpflicht als Apotheker im Garnisonlazarett Breslau Genüge und erhielt Oktober 1885 durch Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Poleck die Stellung als zweiter Assistent am pharmaceutischen Institute der Universität Breslau übertragen, welche ich durch 6 Semester bekleidete. In dem Zeitraum von November 1881 bis Ostern 1883 und Oktober 1884 bis Ostern 1886 hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren: Göppert, Löwig, Meyer, Poleck, von Richter. Praktisch arbeitete ich als Studierender 2 Semester im Laboratorium unter Leitung des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Löwig und 3 Semester im Laboratorium unter Leitung des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Poleck.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Weihnacht 1886 bis Ostern 1888 im Laboratorium des pharmaceutischen Institutes zu Breslau ausgeführt.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern, insbesondere Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Poleck, für das grofse Interesse und die freundliche Unterstützung bei Beginn und Vollendung meiner Arbeit durch Rat und That spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.